

基礎から学ぶ光物性
第8回 物質と光の相互作用(4)
第2部:バンド間遷移と半導体
▶ 光物性

東京農工大学

佐藤勝昭

第8回物質と光の相互作用(3)

第2部 バンド電子系の光学現象

第2部バンド電子系の光学現象

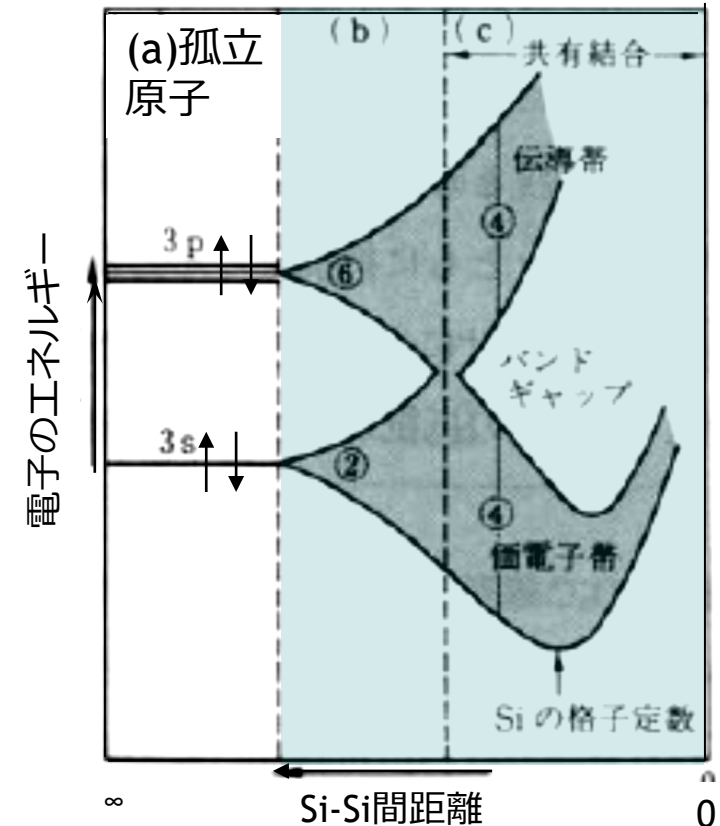
1. エネルギー帯：シリコンを例に
2. バンドギャップと電気伝導
3. バンドモデルによる絶縁体-半導体-金属の区別
4. 結晶の周期ポテンシャルとバンド構造
5. バンド間遷移の選択則
6. 誘電率とバンドギャップ
7. バンド電子系の光学遷移
8. 半導体の反射スペクトル
9. Van Hove 特異点
10. 直接遷移と間接遷移
11. 許容遷移と禁止遷移
12. 間接遷移を実空間で考える
13. 励起子吸収
14. 価電子帯の分裂とサブバンド間遷移
15. 結晶の不完全性と光吸収

第2部で学ぶこと：バンドを考える

- ▶ 第2部では、固体結晶における光スペクトルを考えます。
- ▶ 固体では原子が非常に接近して存在しますから、原子に由来する電子軌道は互いに重なり合いますが、同じ軌道にはスピンの異なる電子が2つ入れるだけで、軌道の形を変えながら少しずつエネルギーの異なるたくさんの電子状態に分かれます。
- ▶ この結果、エネルギーは幅を持った状態、すなわち、エネルギー帯（バンド）になります。

1. エネルギー帯：シリコンを例に

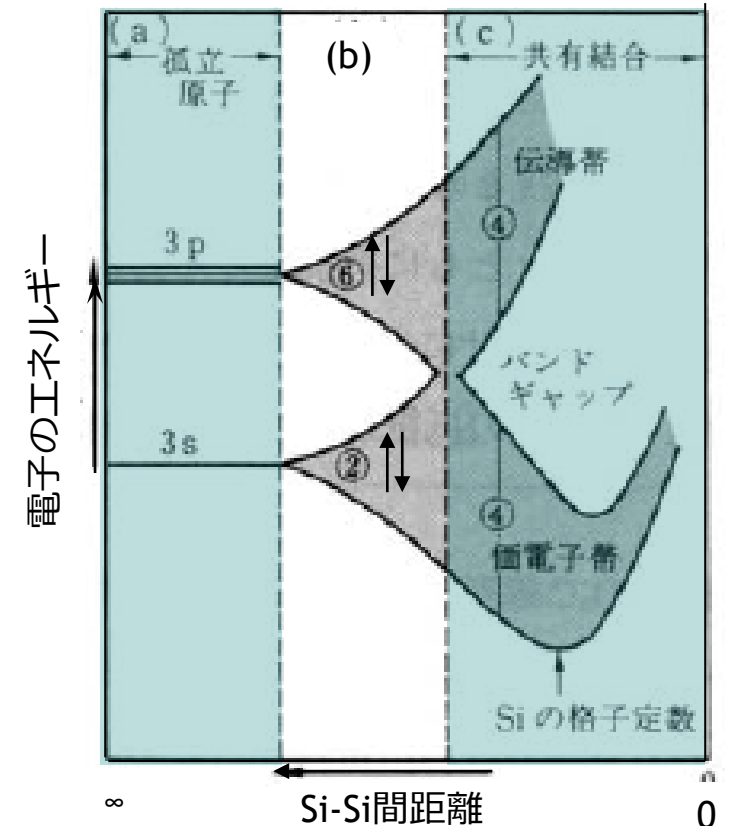
- ▶ シリコンを例に、孤立した原子が固体を作るとどうなるかを説明しましょう。
- ▶ 孤立した原子の場合のエネルギー準位は図(a)のように書けます。
- ▶ 外殻電子の3s, 3pというのは主量子数 n が3, 方位量子数がそれぞれ0, 1を持つ状態でそのエネルギーは、主量子数だけで決まるとびとびの値をとります。
- ▶ シリコンは4価なので外殻電子は4個あり、3s軌道(状態数2)に2個、3p軌道(状態数6)に2個分布します。



けい素原子同士を近づけたときのけい素原子の3s, 3p準位の変化の概念図

エネルギー帯：シリコンを例に

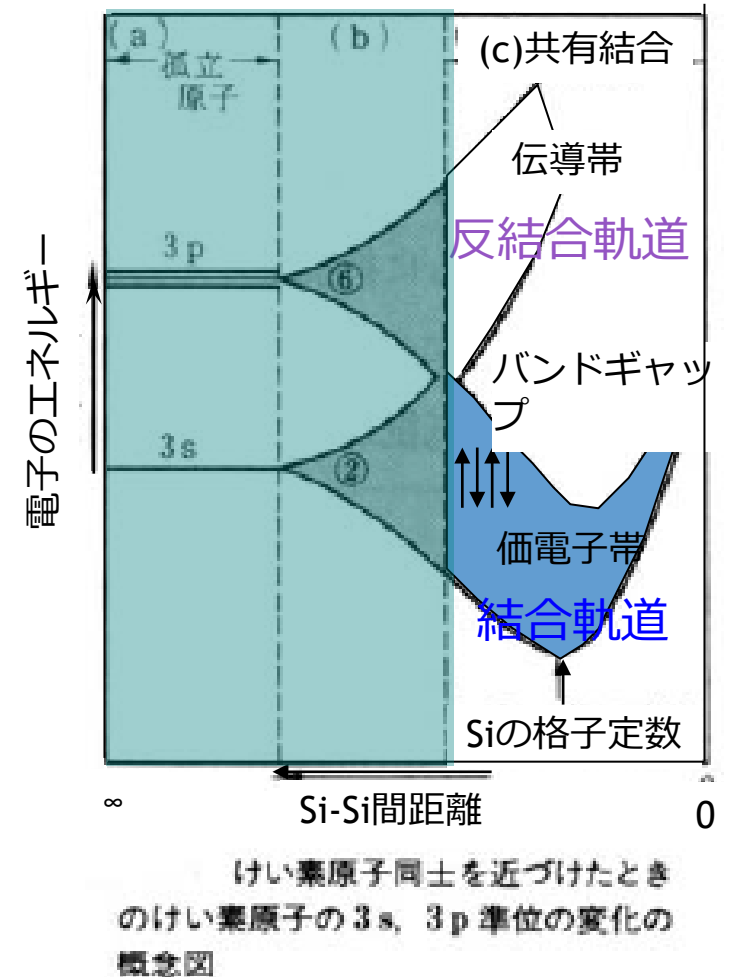
- ▶ 原子が凝集しますと、電子は1つの原子内にとどまっていなくていくつかの原子の位置にまたがって広がります。
- ▶ このため原子の数の分だけ電子軌道が重なることになります。
- ▶ ところが、パウリの排他律によって同じ軌道にはスピンのちがう2つの電子しか入ることができないので、重なり合った電子軌道は僅かずつ形を変えて同じ軌道に入らないように調整が起きます。
- ▶ この結果、とり得るエネルギーは図(b)に示すように幅をもったものになってきます。このエネルギーの広がりを**エネルギー帯**または**バンド**と呼びます。



けい素原子同士を近づけたときのけい素原子の3s、3p準位の変化の概念図

エネルギー帯：シリコンを例に

- ▶ 原子がさらに接近すると、図(c)に示すように、共有結合ができて、 sp^3 軌道（スピンを含めて8個の状態）が固有状態となり、 sp^3 の反結合軌道の集まりのバンドと sp^3 の結合軌道の集まりのバンドとにエネルギーが分裂します。
- ▶ その結果2つのバンドの間に電子が占めることのできないエネルギー範囲が生じます。これをエネルギーギャップまたは、バンドギャップと呼びます。
- ▶ シリコンでは1原子あたり4個の電子がありますが、これがエネルギーの低い4個のバンド（価電子帯）を満たし、エネルギーの高い4個のバンド（伝導帯）は空っぽとなります。

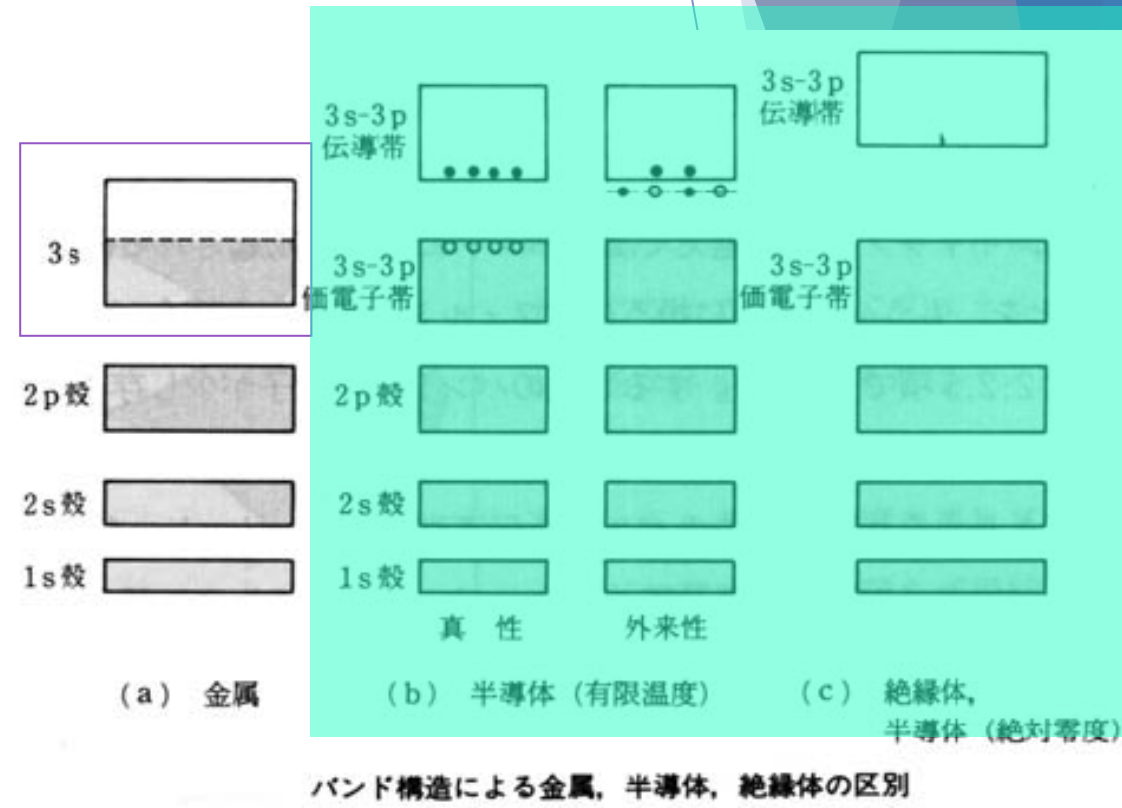


2. バンドギャップと電気伝導

- ▶ 価電子帯の電子に電界をかけて加速しようとするすると、加速されて高い運動エネルギーをもった電子はバンドギャップの中に押し出されなければなりません。ここには電子の占めるべき状態がないので、結局電子は加速できないこととなります。このため純粋なシリコンは絶縁物となります。
- ▶ 実はこれは絶対温度が0のときの話で、物質の温度が上がると熱運動のエネルギーのために、ギャップを飛び越えて伝導帯に電子が励起される確率が増えます。これによって空っぽだった伝導帯には電子が現れます。この電子は電界で加速すると高いエネルギー状態に移ることができますから、電気が流れます。
- ▶ 一方、価電子帯には電子の抜け孔ができます。電子の抜け孔はあたかも正の電荷をもった粒子のようにふるまい、電界によって移動することができます。これを正孔（ホール）とよびます。

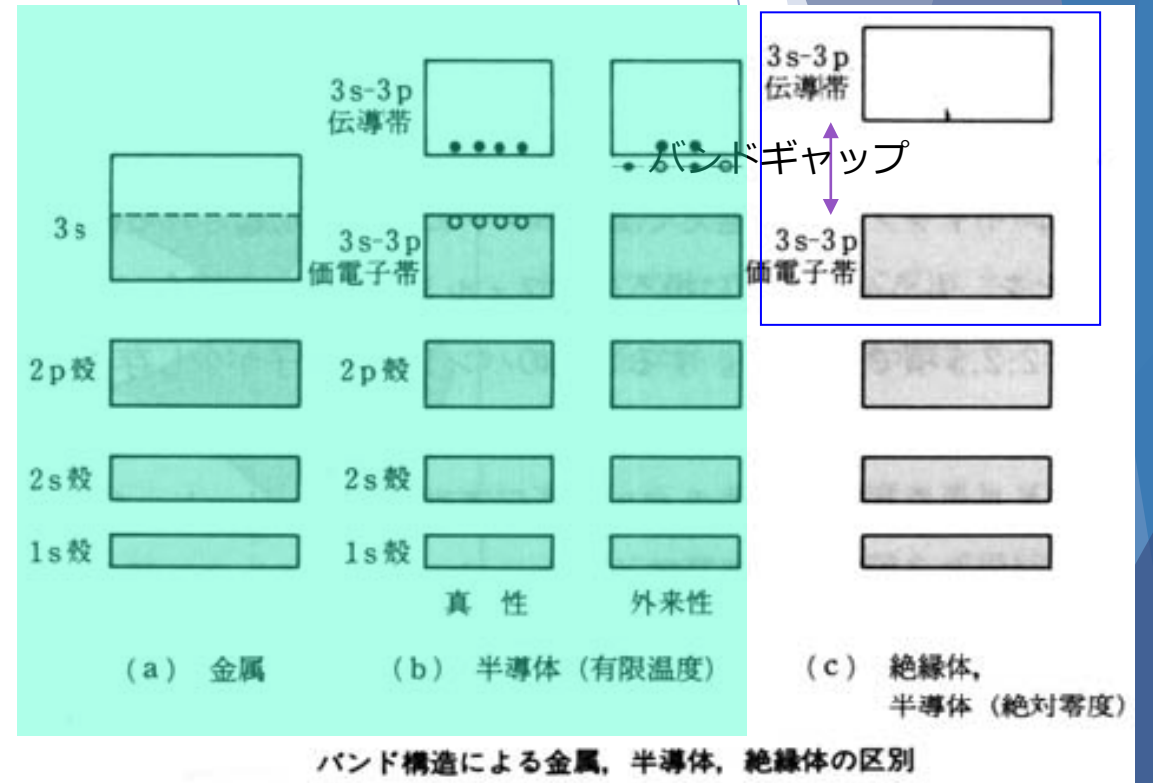
3. バンドモデルによる 絶縁体-半導体-金属の区別

- ▶ 図は、金属・半導体・絶縁体のバンド図です。
- ▶ **金属**では、絶対零度でも伝導帯が部分的にしか満たされていないので、電界による加速が可能です。
- ▶ 金属は半導体よりはるかに大きな電気伝導率を持ちますが、これは関与するキャリアの数が遥かに多いことによります。



バンドモデルによる 絶縁体-半導体-金属の区別

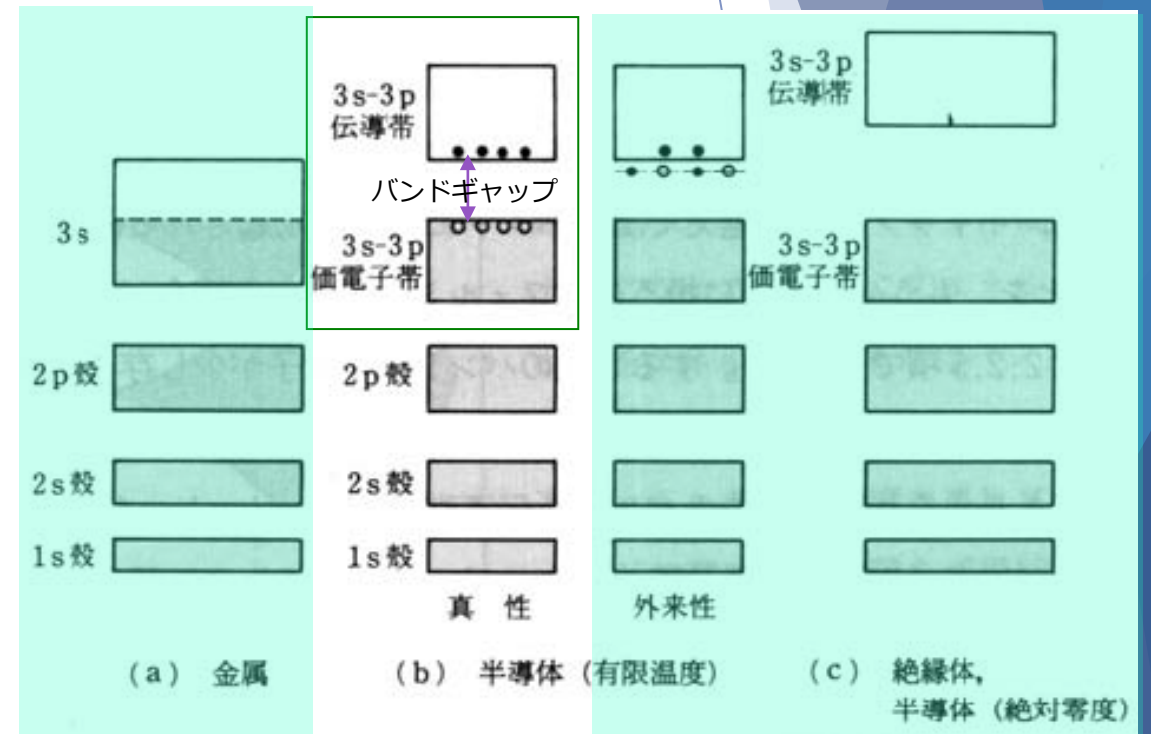
- ▶ **絶縁体**ではバンドギャップが大きく、伝導帯に電子が、価電子帯にホールが全くないので電気伝導が起きません。



バンド構造による金属, 半導体, 絶縁体の区別

バンドモデルによる 絶縁体-半導体-金属の区別

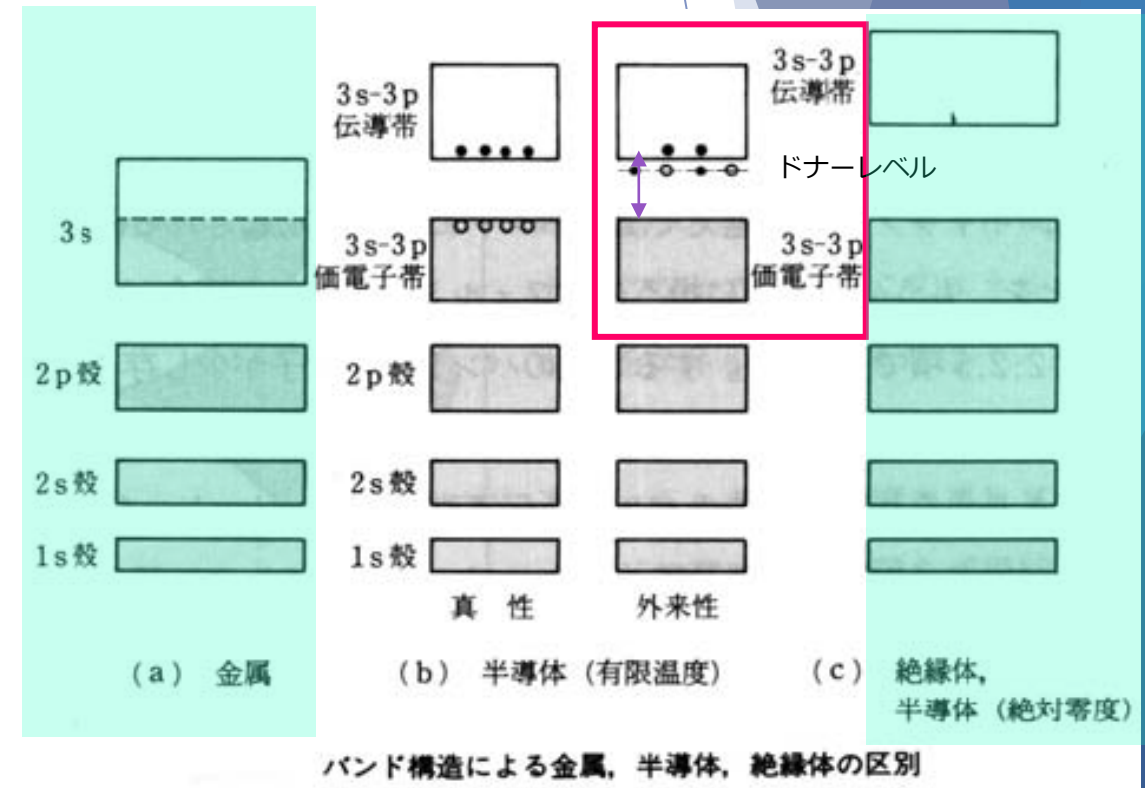
- ▶ **真性半導体**では、絶対零度では、絶縁物ですが、有限温度で価電子帯の電子がバンドギャップを超えて伝導帯に励起され、電子・ホールがキャリアとなるので電気伝導が生じます。



バンド構造による金属，半導体，絶縁体の区別

バンドモデルによる 絶縁体-半導体-金属の区別

- ▶ **N型外来性半導体**ではドナーから電子が伝導帯に、**P型外来性半導体**では、アクセプタからホールが価電子帯に励起され、電子がキャリアとなる電気伝導が生じます。



4. 結晶の周期ポテンシャルとバンド構造

(1) ハートリー・フォック(HF)近似

- ▶ いままでのお話は、ばらばらに存在する原子が寄り集まってきたとき、原子中の電子状態がどのような変化を受けるかという考えに立脚して進めてきました。物質の状態に対するこのようなアプローチを孤立原子からの近似または、**ハイトラー・ロンドン**の近似といいます。
- ▶ これに対して、電子が平面波によって表されるという自由電子状態の極限から出発して、周期的に並んだ結晶の原子核のポテンシャル（クーロン力の場）によってどのような変化を受けるかを考えるアプローチを自由電子からの近似または、**ハートリー・フォック**の近似といいます。

結晶の周期ポテンシャルとバンド構造

(2) HF近似は結晶を扱うのに適した近似

- ▶ ハートリー・フォック近似では、電子を波として表すことができるということを前提にしているので原子の並び方が周期的である場合すなわち、結晶を扱うのに適した近似です。
- ▶ ハートリー・フォック近似を使うと、半導体や金属の電子の様子を詳しく理解でき、光のスペクトルをはじめさまざまな物性を定量的に説明できるので、固体物理は、この近似を前提として考えるのが普通です。
- ▶ 以下では、自由電子から出発して周期ポテンシャルのもとでの電子に拡張して、バンド電子の振舞いについて述べましょう。

巡回的境界条件

- ▶ 話を簡単にするために図に示すように原子が等間隔で1列に並んだ鎖を考えましょう。
- ▶ この結晶は有限の数 N の原子からできていて「巡回的境界条件」が成り立っているとします。

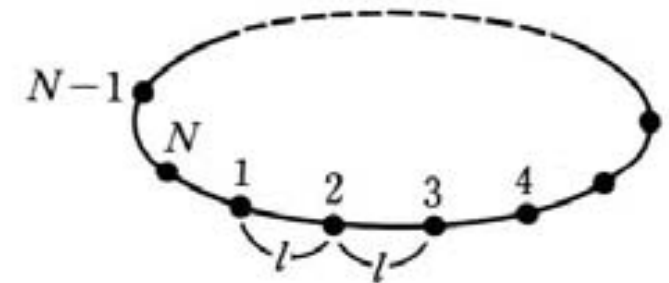


図 2.12 巡回的境界条件

自由電子に対するシュレーディンガー方程式

- ▶ 自由電子に対するシュレーディンガー方程式は次式で表されます。

$$H\psi = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = E\psi \quad (1)$$

- ▶ ψ の解は、平面波 $\exp(-ikx)$ の形に書けます。ここに k は波長の逆数に 2π をかけたもので波数と呼びます。波数は、空間における周波数と考えることができます。

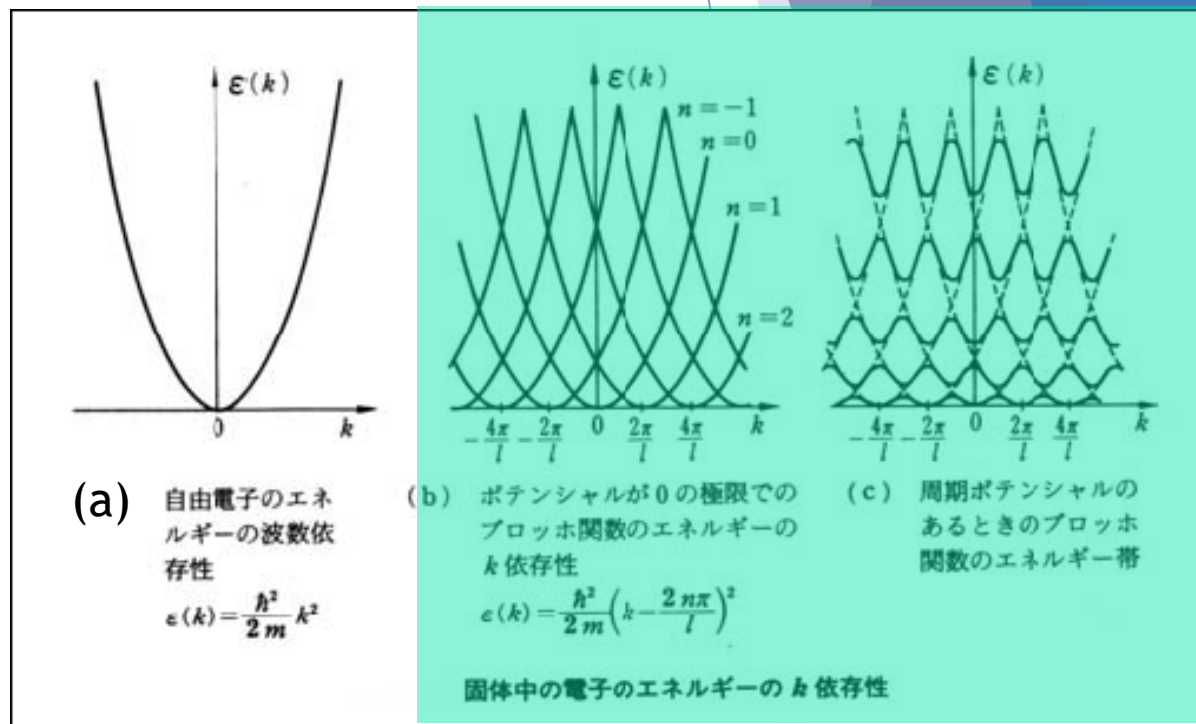
自由電子のエネルギー固有値

- ▶ 平面波 $\exp(-ikx)$ 解に対応する固有エネルギーは

$$E(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

と表すことができます。

- ▶ 電子のエネルギー E を波数 k に対してプロットしたものが図の(a)です。
- ▶ エネルギーは波数の二乗に比例します。



結晶内電子のシュレーディンガー方程式

- ▶ これに対し、結晶の周期ポテンシャル $V(x)$ がある場合のシュレーディンガー方程式は

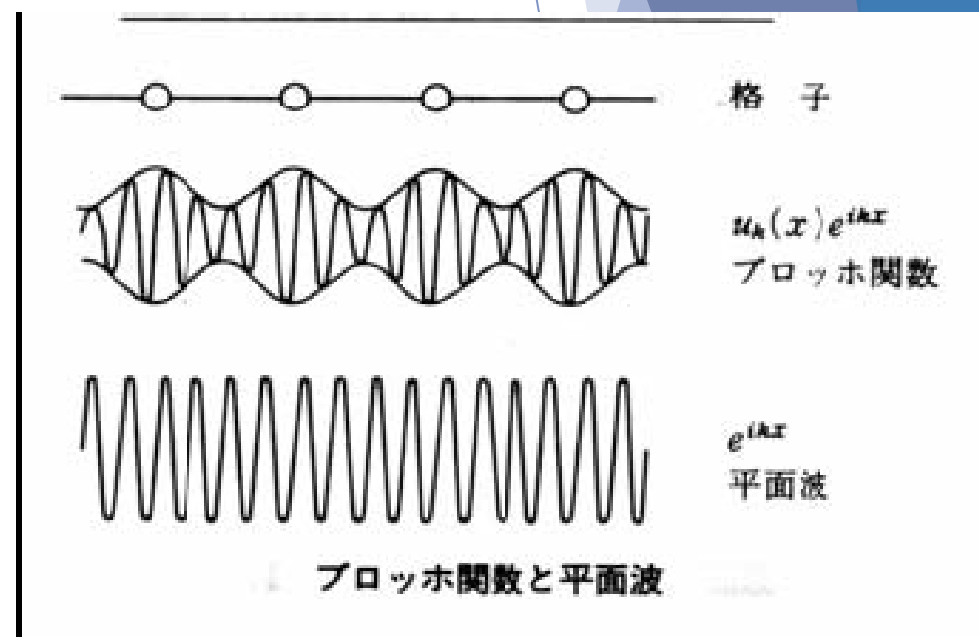
$$H\psi = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \right) \psi = E\psi \quad (3)$$

となります。周期ポテンシャル中の電子の波動関数は、格子間隔 a の周期をもつ周期関数 $u_k(x)$ で振幅変調された平面波、つまり、ブロッホ関数で表されます。

$$\psi(x) = u_k(x) \exp(-ikx) \quad (4)$$

ここに

$$u_k(x+a) = u_k(x) \quad (5)$$



結晶内電子のシュレーディンガー方程式

- ▶ 結晶中の電子をブロッホ関数で表すと周期ポテンシャル $V(x)$ が0になった極限（空格子近似），すなわち自由電子の極限において，そのエネルギーは，式(2)ではなく，

$$E(k) = \frac{\hbar^2}{2m} (k + g)^2 \quad (6)$$

となります。ここに g は逆格子で、格子の周期の逆数の整数倍で

$$g = \frac{2\pi}{a} n \quad (n = \text{int}) \quad (7)$$

とあらわされます。

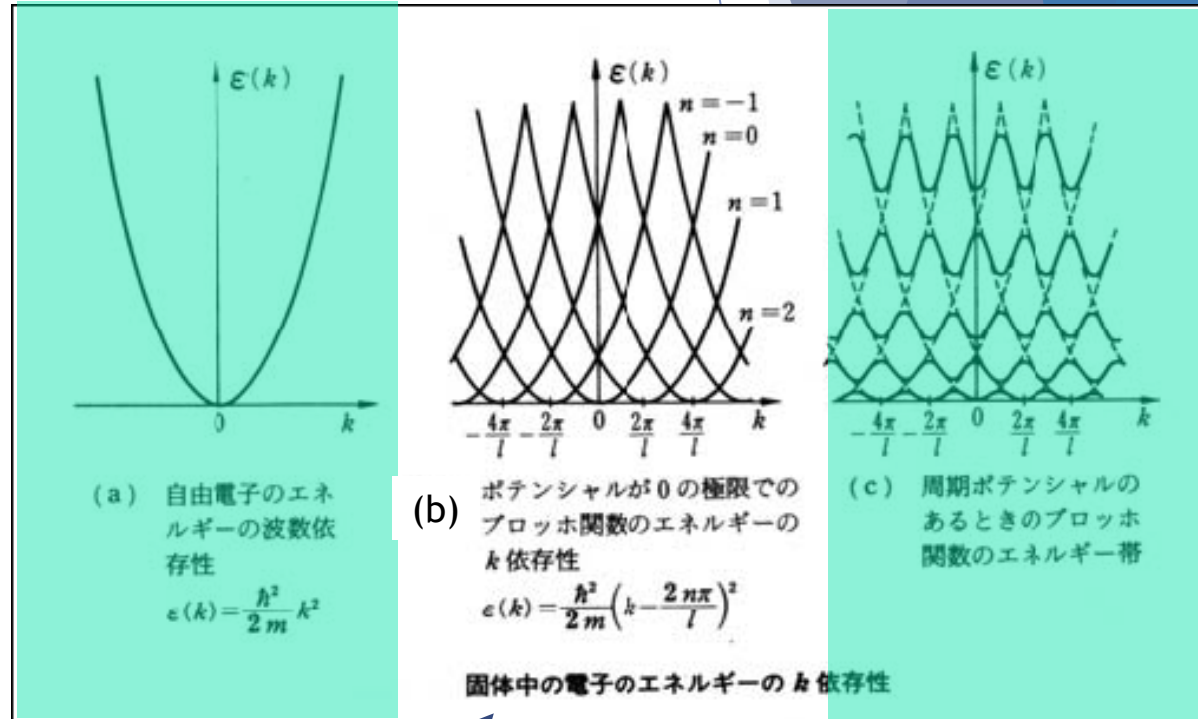
空格子における電子のエネルギー固有値

- ▶ 大きさが0の周期ポテンシャル(空格子)の場合の固有エネルギー

$$E(k) = \frac{\hbar^2}{2m} (k + g)^2 \quad (8)$$

を波数 k に対してプロットしたものが図(b)です。

- ▶ 結晶中の電子のエネルギーは自由電子と異なって波数 k ではなく、 k に任意の逆格子 g を加えた量に対して2次関数になっているのです。



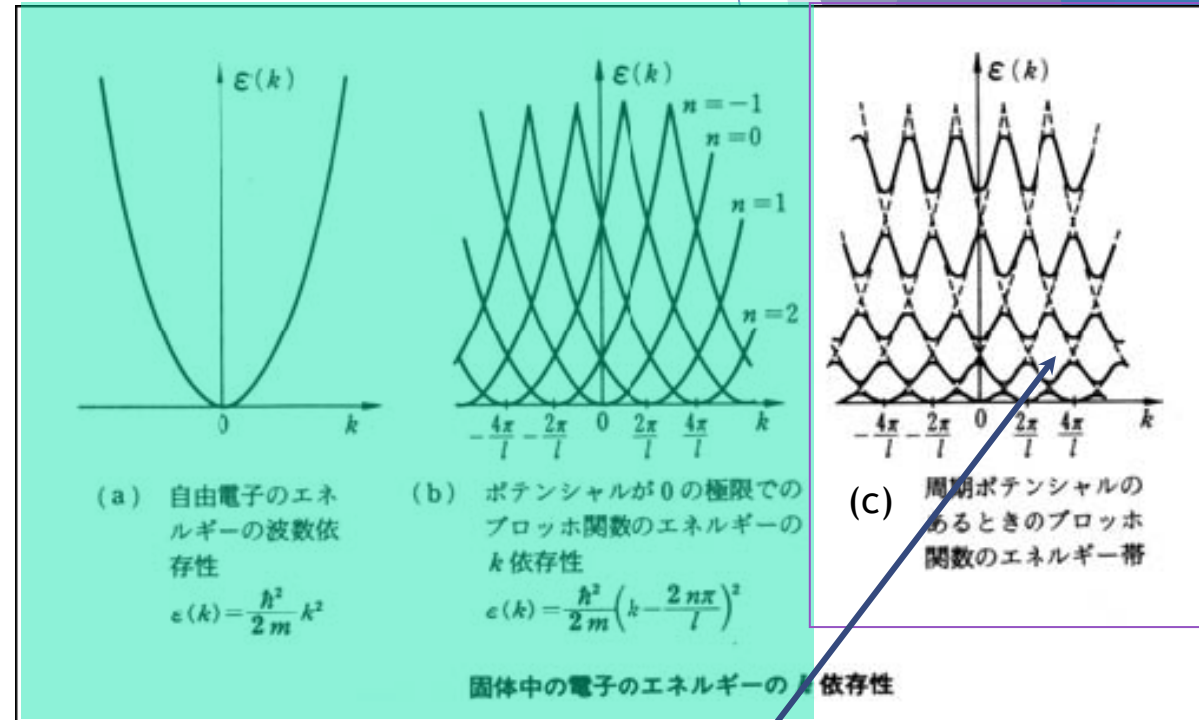
周期ポテンシャルのもとでのエネルギー

- ▶ 0でない周期ポテンシャルのもとでは、さまざまな g に対する

$$E(k) = \frac{\hbar^2}{2m} (k + g)^2$$

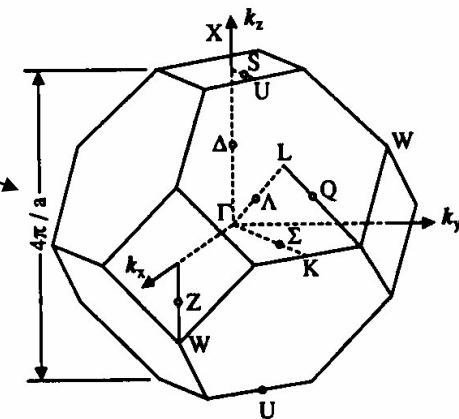
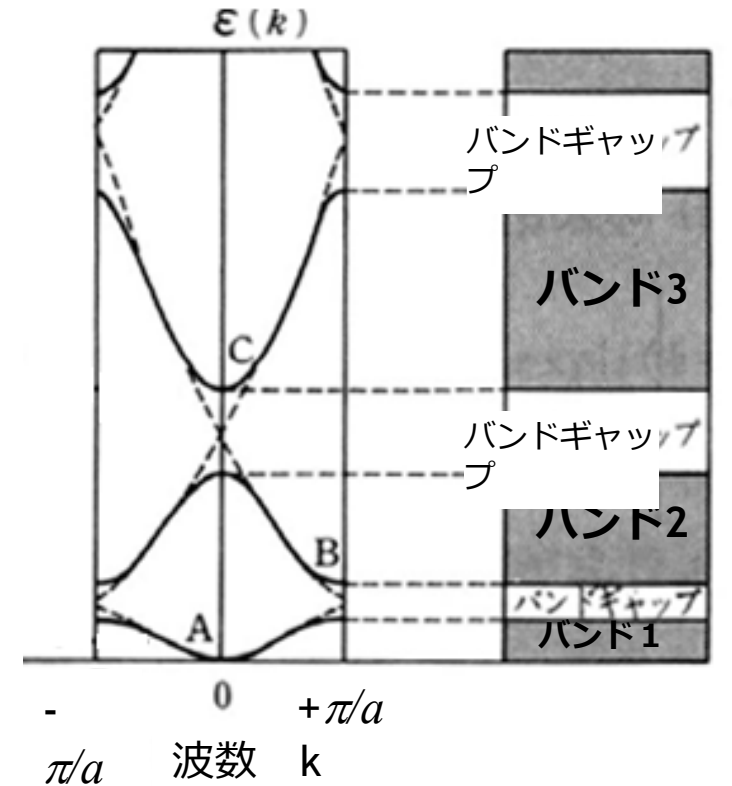
の固有関数が混成して、エネルギー固有値は自由電子の場合からずれて、図(c)のように交点での反発が起きます。

- ▶ この結果、とり得るエネルギーは、一つながりでなくいくつかの領域（バンド）に別れ、バンドとバンドの間にバンドギャップを示すことになります。



ブリルアンゾーン

- ▶ 前のスライドの図をみると、すべてのバンドは k に対して $2\pi/a$ の周期をもっており、 $[-\pi/a, \pi/a]$ の1周期分をとれば十分であることがわかります。
- ▶ この領域のことを第1ブリルアン・ゾーン (first Brillouan zone) といいます。
- ▶ ちなみに、三次元の場合ブリルアン域は複雑な立体となります。
- ▶ **ダイヤモンド構造のブリルアン域**は、正八面体の角をおとした14面体で、8個の正六角形と6個の正方形で囲まれています。



5. バンド間遷移の選択則

- ▶ 電子状態がバンドを作って連続的に分布する場合には、第1部(12)式の Σ を積分に置き換えて、

$$\alpha(\omega) = (\pi\omega_b^2/2nc) \int d^3k f_{vc}(\omega) \delta(\omega - \omega_{cv}) \quad (9)$$

- ▶ ここに、 f_{vc} は価電子帯から伝導帯への遷移の振動子強度、 $\hbar\omega_{cv}$ は伝導帯と価電子帯の間のエネルギー差です。

いま、振動子強度が ω の緩やかな関数であるとして $f_{vc}(\omega)$ を平均値 F_{vc} で置き換えると、

$$\begin{aligned} \alpha(\omega) &= (\pi\omega_b^2/2nc) F_{vc} \int d^3k \delta(\omega - \omega_{cv}) \\ &= (\pi\omega_b^2/2nc) F_{vc} J_{vc}(\omega) \end{aligned} \quad (10)$$

上式中において $J_{vc}(\omega)$ は価電子帯 $|v\rangle$ と伝導帯 $|c\rangle$ の間の結合状態密度を与えます。 $J_{vc}(\omega) = (1/8\pi^3) \int d^3k \delta(\omega - \omega_{cv})$

6. 誘電率とバンドギャップ (1)

- ▶ 電子分極による誘電率は、バンド構造とも関連を持っています。電子分極は電界の摂動を受けて電子の分布に生じた変化を与えますが、上に述べたように基底状態の電子分布に励起状態の電子分布が混じってくる様子を表していると解釈することができます。

- ▶ さきに述べたように電子分極による比誘電率 ϵ_{re} は

$$\epsilon_{re} = 1 + (Ne^2/m\epsilon_0)\Sigma f_n / (\omega_n^2 - \omega^2) \quad (11)$$

のようにローレンツ型の分散式で与えられます。 N は光学遷移に与しているセンターの濃度 $[\text{m}^{-3}]$ 、 e は電子の電荷 $[\text{C}]$ 、 m は電子の質量 $[\text{kg}]$ 、 f_n は基底状態から n 番目の励起状態への電気双極子遷移の振動子強度（遷移確率に比例）、 ω_n は n 番目の励起状態への遷移エネルギーに対応する角周波数、 ω は電界の角周波数です。

誘電率とバンドギャップ (2)

- ▶ この考えに基づいて、直流 ($\omega=0$) における電子分極による比誘電率 $\epsilon_{re}(0)$ を見積ってみよう。励起状態としては、基礎吸収端 (エネルギーギャップ) に対応する遷移のみを考える。この吸収の振動子強度 f を1とし、 $\omega_1=E_g/\hbar$ とすると、 $\epsilon_{re}(0)$ は

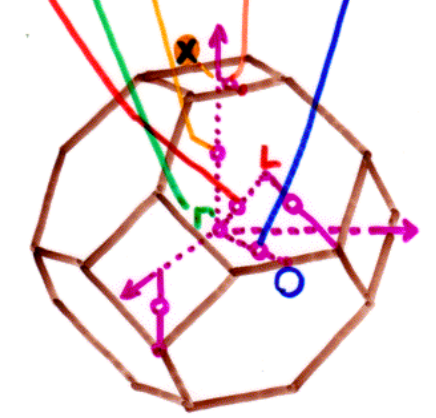
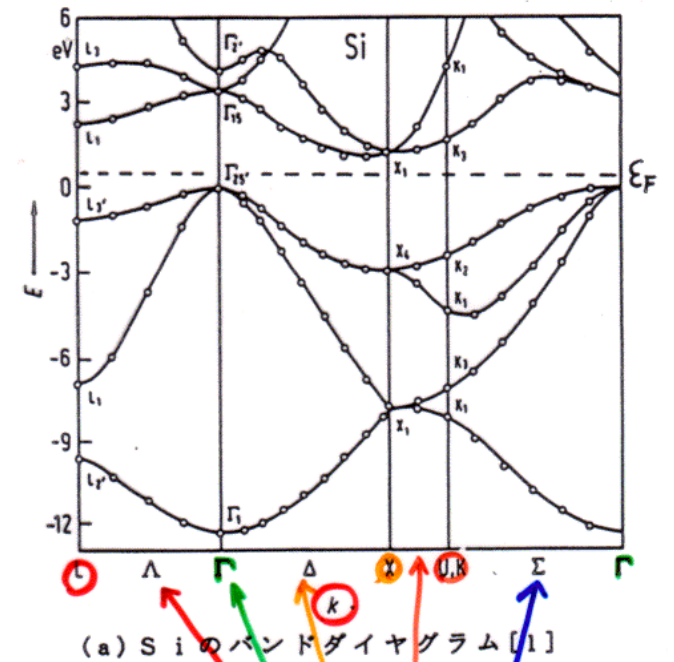
$$\epsilon_{re}(0)=1+Ne^2\hbar^2/(m\epsilon_0E_g^2)=1+(\hbar\omega_p)^2/E_g^2 \quad (10)$$

となります。ここに ω_p は価電子のプラズマ共鳴の角周波数です。

- ▶ この式は**エネルギーギャップの小さな物質ほど大きな誘電率**を持つことを示しているのです。

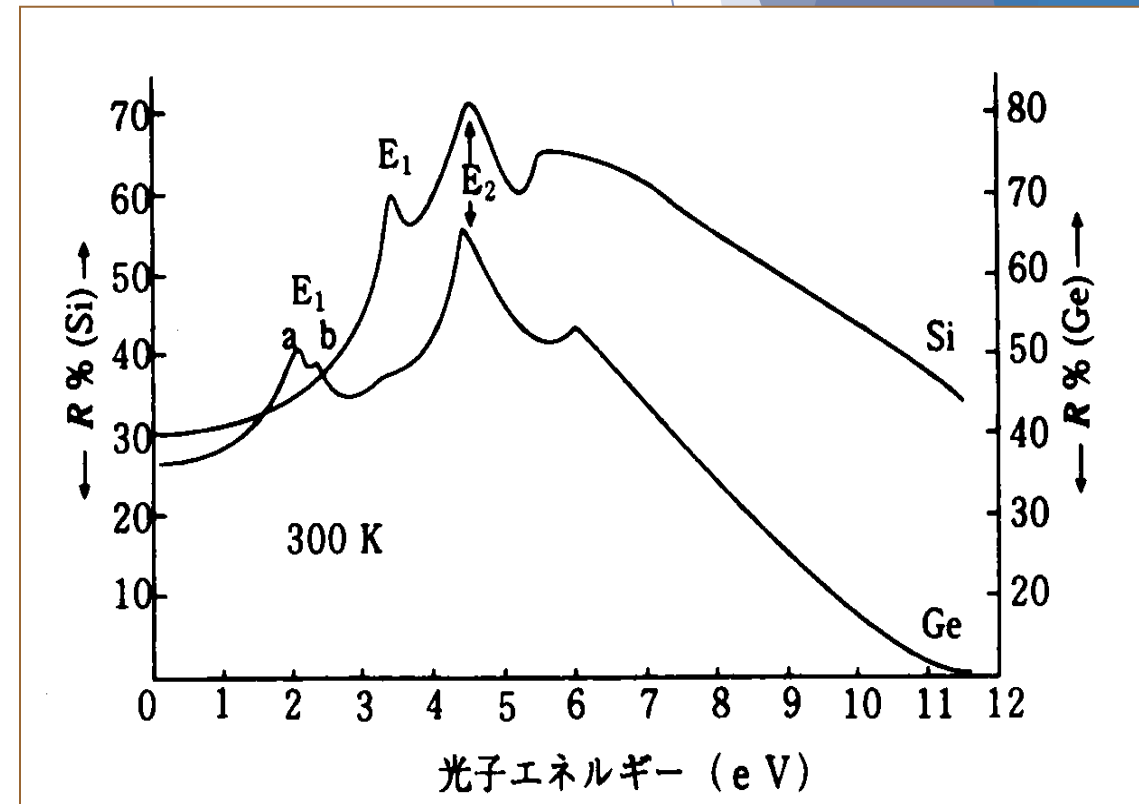
7. バンド電子系の光学遷移

- ▶ Siのエネルギーバンドの波数 k に対する分散関係の詳細を図に示します。
- ▶ 図中横軸のところに Γ 、 X 、 L などと記されていますが、これは逆格子空間におけるブリルアン域の境界面上の対称点の名称です。
- ▶ 電子を波長の逆数の次元をもつ波数（空間周波数） k で指定するので、電子の舞台となる結晶も逆格子空間で表しておかねばならないのです。
- ▶ 実空間でSiの格子は面心立方格子ですが、逆格子は体心立方格子となります。
- ▶ 原点と、逆格子点 (hkl) を結ぶ逆格子ベクトル G は、実空間の (hkl) 面に垂直で、 $2\pi/|G|$ が実空間の (hkl) 面の面間隔に対応します。Siのブリルアン域は図に示すように八面体の角を落とした14面体です。



8. 半導体の反射スペクトル

- ▶ 研磨したSi、Ge単結晶の反射スペクトルを測定すると、図に示すように E_1 とか E_2 とかラベルをつけた反射のピークが観測されます。
- ▶ このような構造が現れるのは、このエネルギー位置でバンド間光学遷移の強度が大きくなっているからです。
- ▶ これは振動子強度が高くなっていることによるのではなく、この遷移に関与する状態の数が多くなっているためです。



価電子帯と伝導帯の結合状態密度

- ▶ 前節で述べたようにバンド間遷移の吸収係数は、振動子強度が周波数の緩やかな関数であれば、

$$\alpha(E) \propto J_{vc} \cdot F_{vc} \quad (11)$$

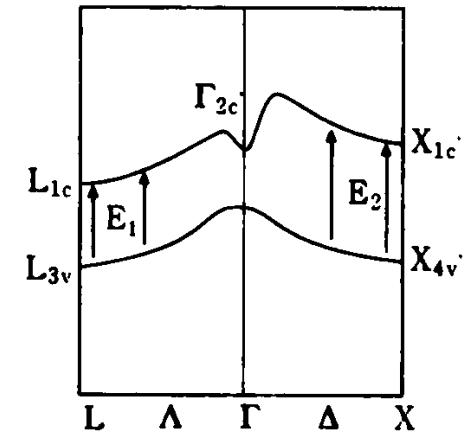
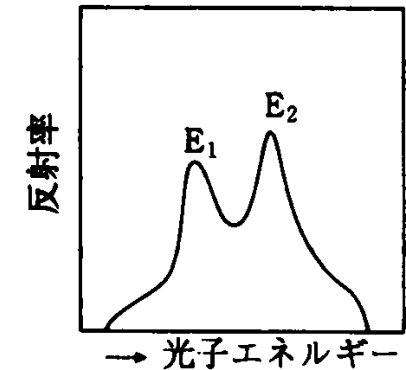
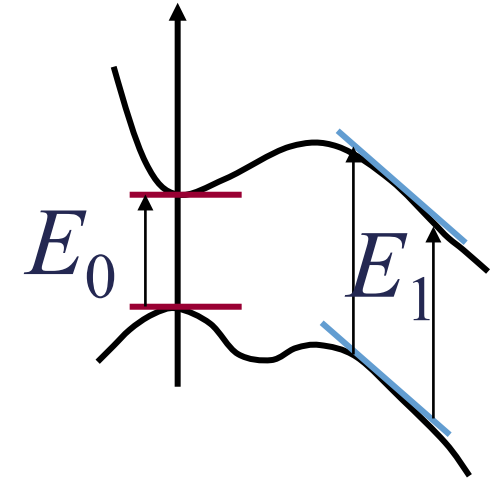
で与えられます。すなわち、光吸収は、価電子帯と伝導帯の**結合状態密度** J_{vc} と平均の振動子強度 F_{vc} に比例します。一方、 J_{vc} は

$$J_{vc} = \iint dS dk = \iint dS dE \cdot \{1 / \nabla_k(E_c - E_v)\} \quad (12)$$

と表されます。 dS は $E_c - E_v = E$ の等エネルギー面(k 空間)についての積分です。また、 dk はこの等エネルギー面に垂直な方向についての積分です。(12)の第3式に示されるように J_{vc} は $\nabla_k(E_c - E_v)$ の逆数を k 空間で積分したものであるため、 $\nabla_k(E_c - E_v) = 0$ のとき**結合状態密度**は大きな値を持ちます。

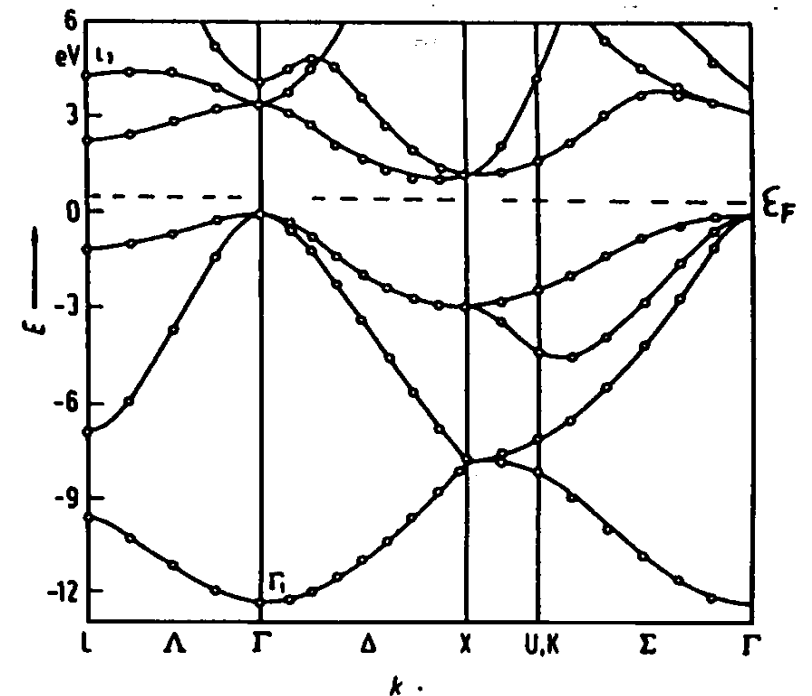
9. Van Hove 特異点

- ▶ $\nabla_k(E_c - E_v) = 0$ の条件は、 $\nabla_k E_c = \nabla_k E_v$ 、すなわち、 k 空間表示でエネルギーの分散が平行のとき、あるいは、伝導帯、価電子帯ともに k 空間での極点($\nabla_k E_c = \nabla_k E_v = 0$)であるとき成立する。
- ▶ このような構造は模式的には図に示すように、 k 空間表示で伝導帯の分散曲線が価電子帯の分散曲線と平行になっているようなとき (Γ - Δ - X および Γ - Λ - L にそつて) に現れる。これを**バンホーブ特異点**と呼んでいる。



反射スペクトルのピークと結晶性

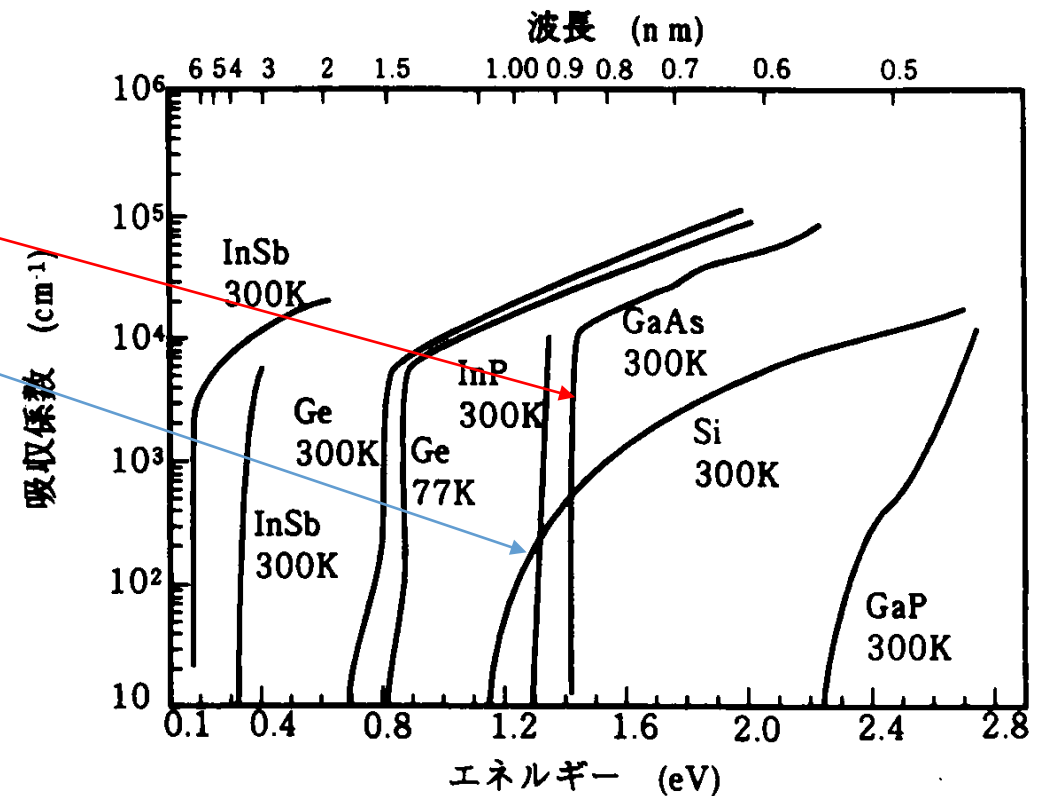
- ▶ バンホーブ特異点は、 k 空間でのバンドの平行性に基いているので、対応する反射率のピークは、結晶の周期性の証拠であると言える。
- ▶ イオン打ち込み直後の結晶では、周期性が乱れアモルファス状態になるため、 E_1, E_2 ピークは消滅する。アニール処理により、ピークが回復する。



(a) Si のバンドダイヤグラム [1]

10. 直接遷移と間接遷移

- ▶ 図には、さまざまな半導体の光学吸収端付近における吸収スペクトル（縦軸は対数表示）を示す。
- ▶ InSb、GaAsの吸収端の立ち上がりは非常に急峻であるのに対し、SiやGaPではゆるやかに立ち上がる様子が見られる。
- ▶ このような吸収の違いは、バンド間の遷移が前者では直接遷移、後者では間接遷移であることによるといわれている。



比べてみよう

光の波数と電子の波数

▶ 光の波数 $K=2\pi/\lambda$

$\lambda=1000[\text{nm}]=10^{-4}[\text{cm}]$ のとき $K=6.28\times 10^4[\text{cm}^{-1}]$

▶ 電子の波数

Γ 点では $k=0$

格子定数を a とすると逆格子の格子定数は $1/a$

X 点では, $1/2a$ であるから $k=2/2a = \pi / a$

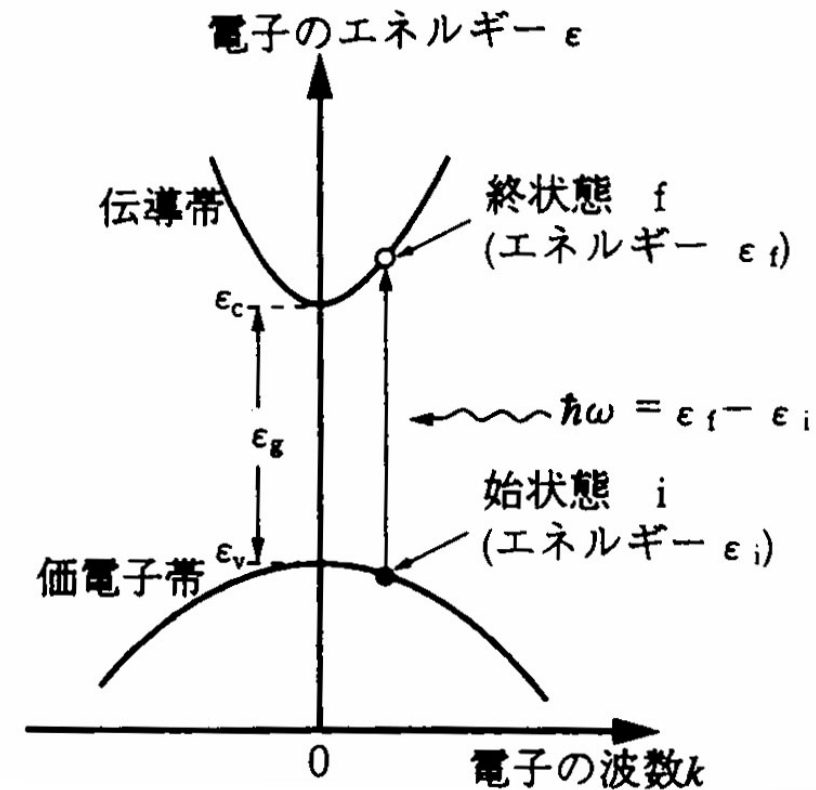
Si では $a=0.542[\text{nm}]=5.42\times 10^{-8}[\text{cm}]$ ですから

$k=(3.14/5.42)\times 10^8[\text{cm}^{-1}]=5.79\times 10^7[\text{cm}^{-1}]$

▶ 従って光の波数はブリルアンゾーンの端の電子の波数の1/1000にすぎません。

直接遷移

- ▶ 可視光の波数 K に対しブリルアン域の端の k の値($=\pi/a$)は3桁も大きいので、光の波数 K はバンド図においては無視することができます。
- ▶ 従って、光を吸収して遷移が起きるときには、原則として始状態と終状態の波数がほぼ等しいときに遷移が起きます。このような遷移を直接遷移といいます。
- ▶ 図の模式図において、垂直に上る ($\Delta k=0$) 遷移がこれにあたります。



半導体の吸収スペクトル

- ▶ バンド間遷移の光吸収係数 α は、バンド間遷移の平均の振動子強度 F_{cv} と結合状態密度 J_{cv} を使って表されることはすでに述べました。
- ▶ 平均の振動子強度 F_{cv} は運動量行列要素 M_{cv} を使って表すことができるので、結局
$$\alpha = (\pi q^2 / \epsilon_0 c n m e^2 \omega) |M_{cv}|^2 J_{cv}(\hbar\omega) \quad (13)$$
となります。

直接遷移のスペクトル

- ▶ 直接遷移は強い遷移です。両バンドのバンド端付近のエネルギーの k -依存性が k の2次式で表されるようなとき、結合状態密度 $J_{cv}(\hbar\omega)$ は

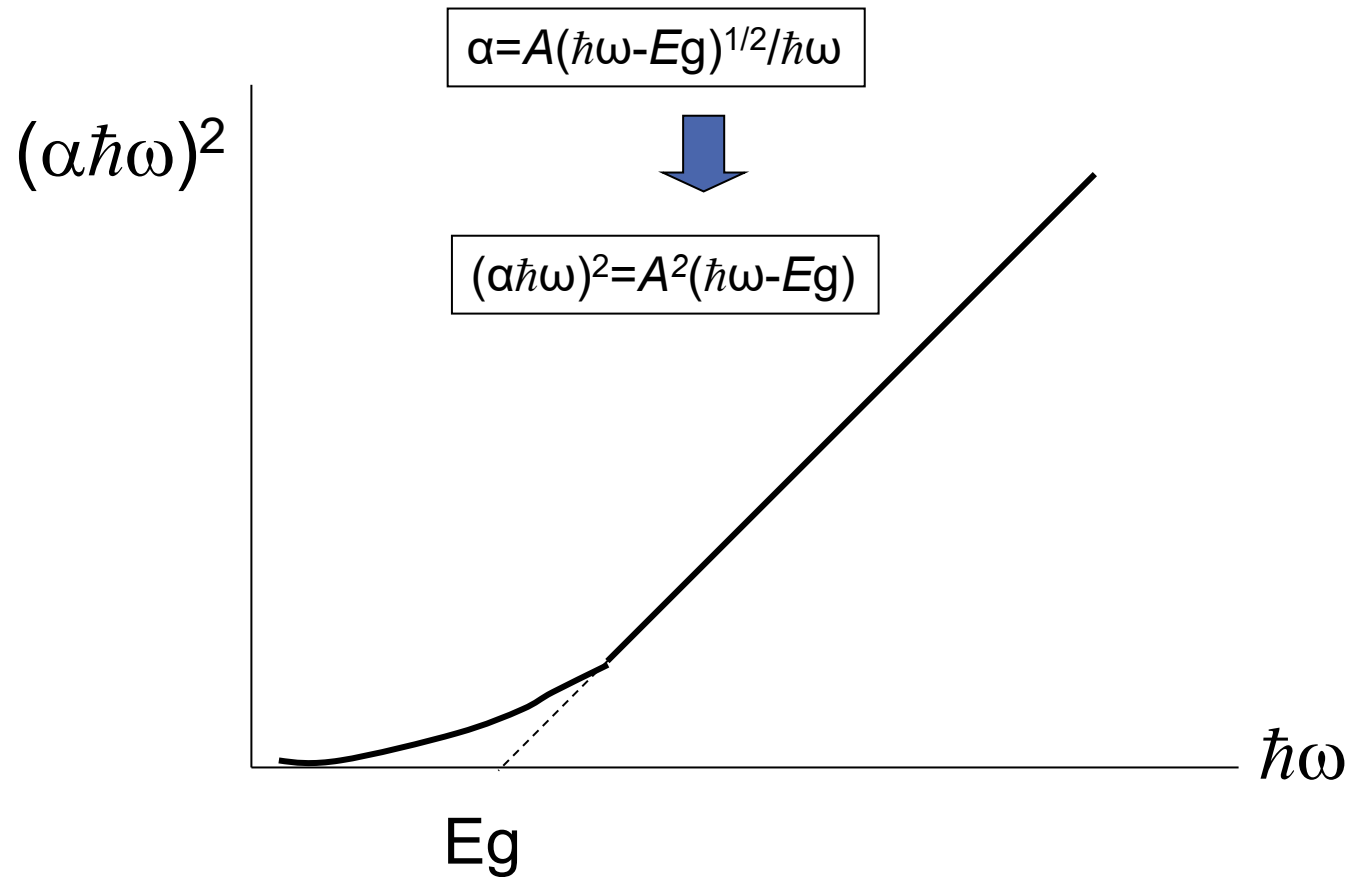
$$J_{cv}(\hbar\omega)d(\hbar\omega) = \{4\pi(2m_r)^{3/2}/h^3\}(\hbar\omega - E_g)^{1/2}d(\hbar\omega)$$

で表されます。その結果吸収係数 α は、

$$\alpha(\hbar\omega) = A(\hbar\omega - E_g)^{1/2}/\hbar\omega \quad (\hbar\omega \geq E_g) \quad (14)$$

の $\hbar\omega$ 依存性を持つことが示されます。ここに E_g はエネルギーギャップです。

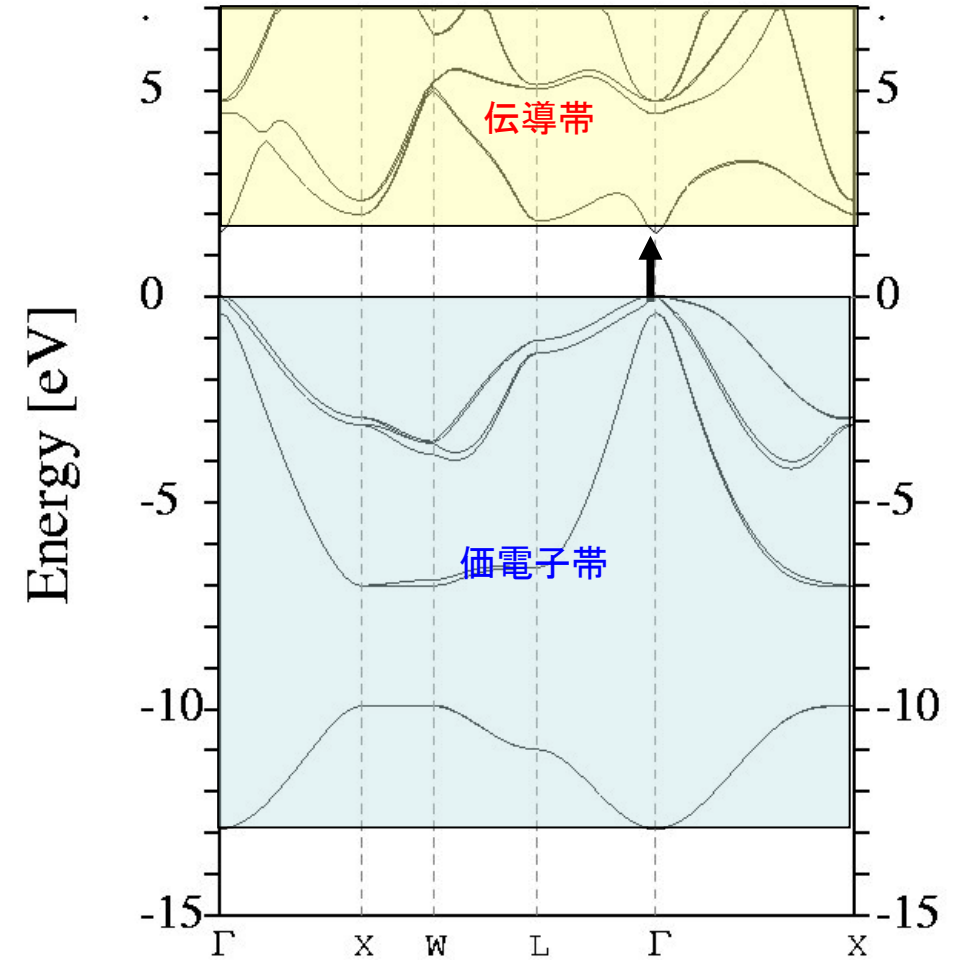
直接バンドギャップの決定法



- ▶ この式が成り立つならば、 $(\alpha\hbar\omega)^2$ を $\hbar\omega$ に対してプロットするとグラフは直線となり、直線が横軸を横切るエネルギーとして E_g が求められます。

GaAsのバンド構造

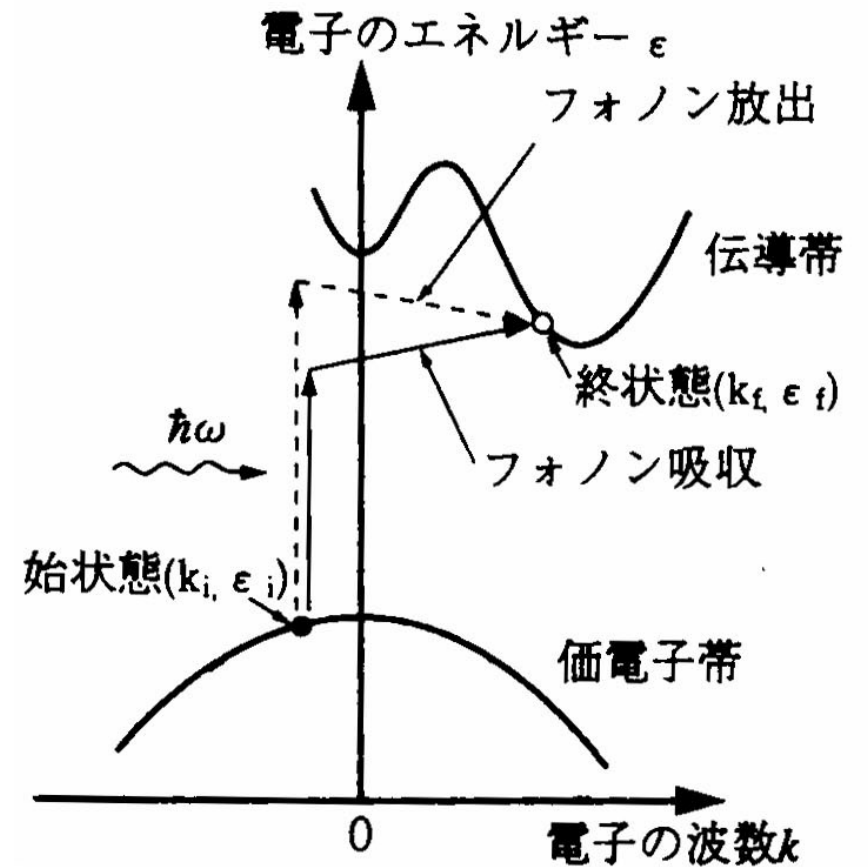
- ▶ II-VI族半導体の大部分は直接吸収端を持つ。またIII-V族のうちGaAsは直接吸収端を持ちます。
- ▶ 図はtight-binding法で計算されたGaAsのバンド構造です。
- ▶ 価電子帯の頂も伝導帯の底も Γ 点にあります。



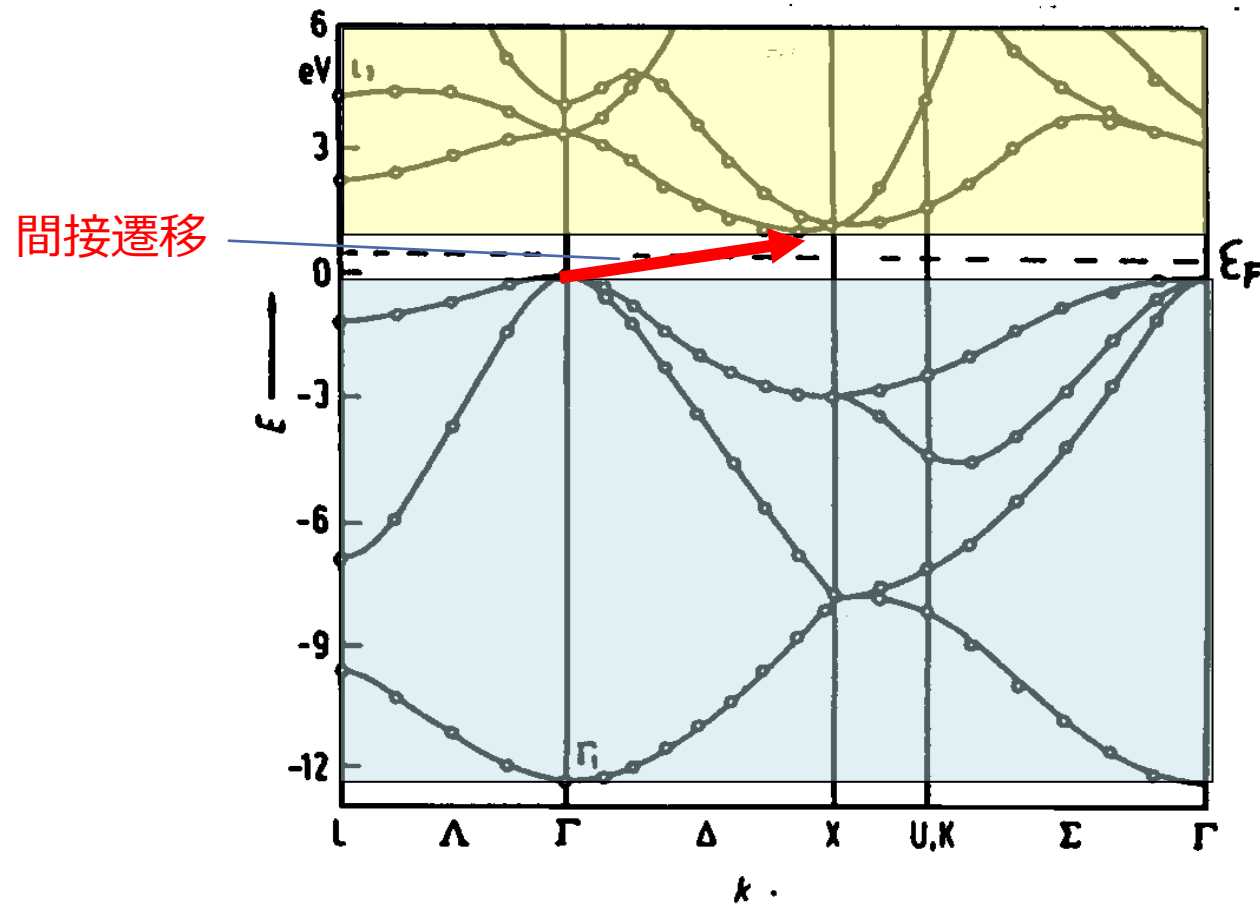
Jancu et al ,
Phys Rev B 57 (1998) 6493.

間接遷移

- ▶ 図に示すように価電子帯の頂と伝導帯の底の k が異なる場合、遷移に k の変化を伴う($\Delta k \neq 0$)ので、運動量の保存のために k の差をフォノン（格子振動）の波数によって補う。
- ▶ このような遷移を「**間接遷移**」と呼ぶ。



Siのバンド構造



(a) Siのバンドダイヤグラム[1]

間接遷移のスペクトル(1)

- ▶ フォノンの助けを借りて遷移する場合を間接遷移という。間接遷移の場合も、吸収端付近の吸収スペクトルの様子は結合状態密度で決まります。結合状態密度は価電子帯・伝導帯それぞれの状態密度のコンボリューション（畳み込み積分）により計算されます。結果だけ示すと、

$$J(\hbar\omega) \propto \int_{-(\hbar\omega - E_f \pm E_{ph})}^0 \sqrt{-E_i} \sqrt{E_i + \hbar\omega - E_g \pm E_{ph}} dE_i$$
$$\propto (\hbar\omega - E_g \pm E_{ph})^2$$

(15)

間接遷移のスペクトル(2)

- ▶ フォノンはボース統計に従い、エネルギー E_{ph} をもつフォノンの個数は $N_{ph}=1/(e^{E_{ph}/kT}-1)$ で与えられます。フォノン吸収が起きる確率は N_{ph} に比例するから、フォノン吸収による吸収係数は次式となります。

$$\alpha(\hbar\omega) \propto \frac{|\hbar\omega - (E_g - E_{ph})|^2}{\hbar\omega(e^{E_{ph}/kT} - 1)} \hbar\omega \quad (16)$$

- ▶ 一方、フォノンの放出 ^{$> E_g - E_{ph}$} が起きる確率は、 $N_{ph}+1$ に比例します。従って、フォノン放出をともなう遷移による吸収係数は次式となります。

$$\alpha(\hbar\omega) \propto \frac{|\hbar\omega - (E_g + E_{ph})|^2}{\hbar\omega(1 - e^{-E_{ph}/kT})} \hbar\omega > E_g + E_{ph} \quad (17)$$

間接遷移のスペクトル(3)

- ▶ 図はGeの吸収端付近の吸収スペクトルの温度依存性です。低温では、フォノン放出による吸収の肩のみが観測されますが、高温ではフォノン放出とフォノン吸収による吸収の肩が見られます。

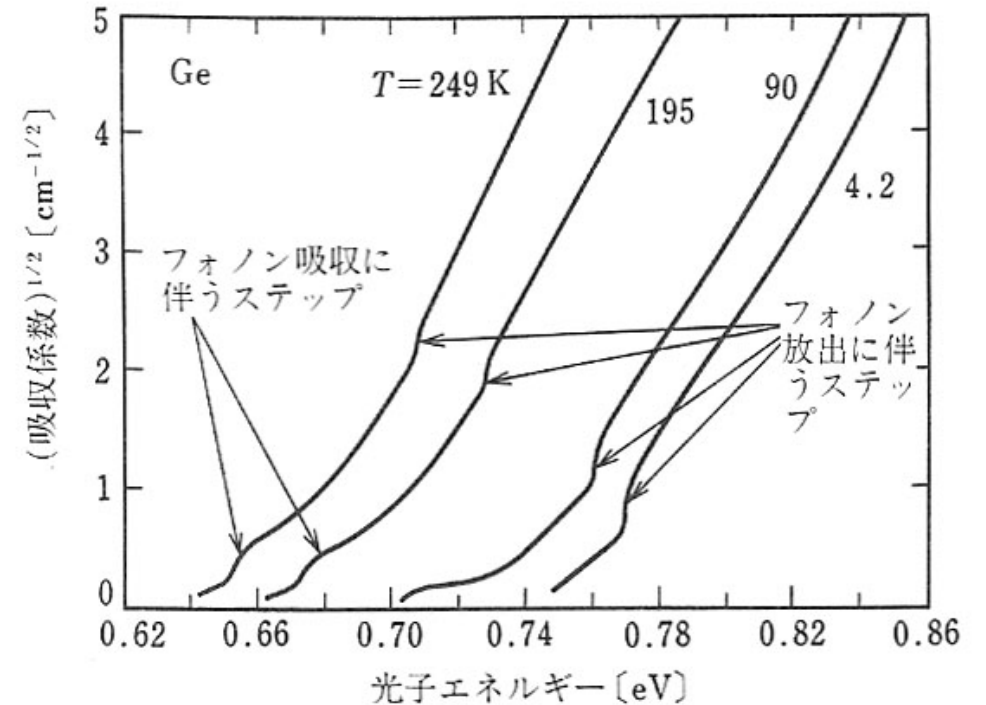
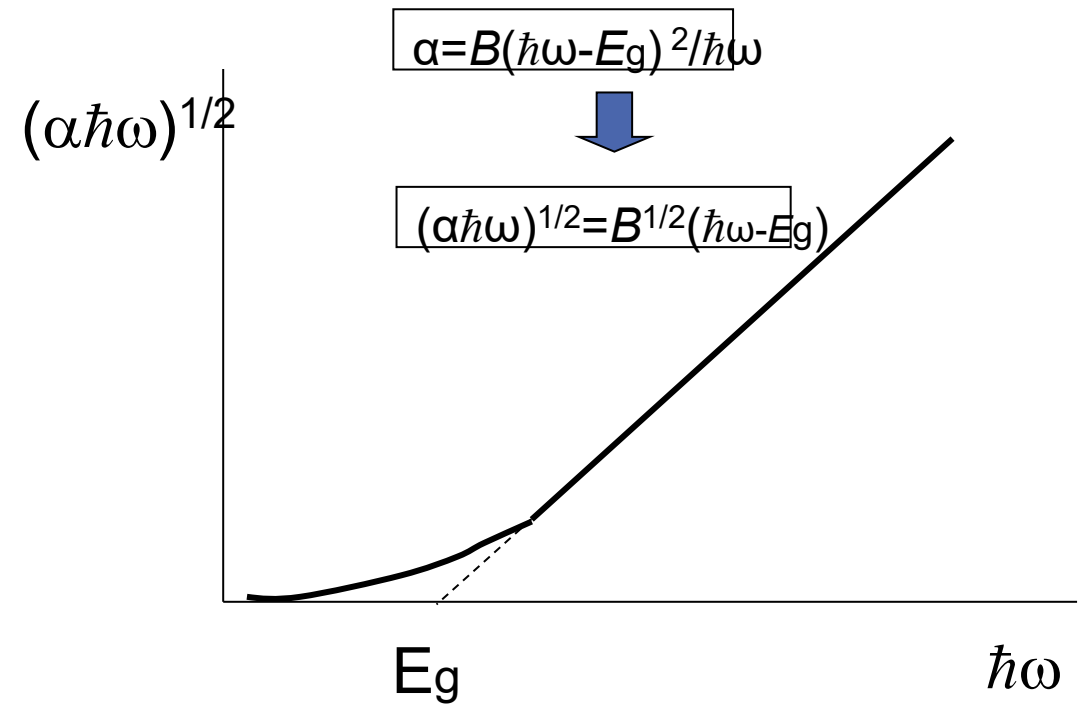


図 3・6 Geの吸収スペクトル。温度が下がると禁制帯幅が増大するので基礎吸収端は高エネルギー側に移動する。

間接ギャップの求め方

- ▶ いずれの場合も間接吸収の吸収スペクトルは E_g 以上で $(\hbar\omega - E_g)^2$ に比例してゆっくりと立ち上がる。
- ▶ $(\alpha\hbar\omega)^{1/2}$ を $\hbar\omega$ に対してプロットするとほぼ直線になり、この直線が横軸を横切るエネルギーからおよそその E_g を求めることができる。



11. 許容遷移と禁止遷移

▶ 遷移確率は|遷移行列要素|²に比例します。

▶ 遷移行列 $M_{cv} = \int d\tau \psi_c^*(k, r) e \cdot \nabla \psi_v(k, r)$
 $= [\int d\tau \psi_c^* e r \nabla \psi_v] (-m/\hbar^2) (E_c - E_v)$ (18)

$r \rightarrow x, y, z$ のように変換

▶ 直積 $\Gamma_c \times \Gamma_{x,y,z}$ に Γ_v が含まれれば許容遷移となります。

▶ Oh群の既約表現の'指標の表'を用いて判定

$$c_i^j = (1/g) \sum \chi_j^c(R) \chi_{x,y,z}(R) \chi_i^v(R) = 0 \Rightarrow \text{禁止遷移}$$

$$c_i^j = (1/g) \sum \chi_j^c(R) \chi_{x,y,z}(R) \chi_i^v(R) \neq 0 \Rightarrow \text{許容遷移}$$

▶ g ; 対称操作の数

禁止遷移の吸収スペクトル

- ▶ 選択則から遷移確率がゼロになる場合を禁止遷移といいます。
- ▶ 禁止遷移でも遷移確率が完全にゼロというわけではなく、高次の効果を取り入れて計算する必要があります。例えば、直接禁止遷移に対する吸収係数は、

$$\alpha(\hbar\omega) = A(\hbar\omega - E_g)^{3/2} / \hbar\omega \quad (19)$$

で与えられます。

- ▶ 直接許容遷移では $\hbar\omega = E_g + 0.1\text{eV}$ における吸収係数は $10^4[\text{cm}^{-1}]$ に達しますが、直接禁止遷移の吸収係数は数 $[\text{cm}^{-1}]$ にすぎません。

12. 間接遷移を実空間で考える(1)

- ▶ Siにおいて、価電子帯の頂は Γ 点にあり、伝導帯の底は Γ - Δ - X に沿って、 X 点よりわずかに小さな波数 k_m をもつ位置にあります。実空間で考えると、価電子帯の頂付近の電子の波数 k はほぼ0、つまり、電子の波長 λ は ∞ です。これはどの原子位置でも電子の（時間的）振動の位相がそろっていることを示しています。この波は定在波であって運動量を持ちません。
- ▶ これに対して、伝導帯の底の電子は、ある原子位置と、そこから a 軸方向に a だけ離れた原子位置とで、 $k_m a$ だけ時間的に振動の位相がずれているような進行波となっています。もし $k_m = X$ 点ならば、 $k_m a = (\pi/a) \times a = \pi$ 、つまり、ある原子位置と、 a 軸方向に a だけ離れた原子位置とでは 180° 位相のずれた波となります。

間接遷移を実空間で考える(2)

- ▶ このようにSiの伝導帯の底の電子の波は、 $\hbar k_m$ という大きさの運動量をもって進行する波です。したがって、運動量をもたない電子が、光のエネルギーを吸って伝導帯の底に励起されるには、a軸方向に $\hbar k_m$ だけの運動量を与えてやらねばなりません。
- ▶ さきに述べたように光の運動量は非常に小さいので、光を吸っただけでは、遷移することができない。このような場合運動量の差を格子振動の運動量で補うのである。

間接遷移を実空間で考える(3)

- ▶ 格子振動を考えると、イオンの質量は電子のそれよりはるかに大きいのでほんのわずかな振動が起きただけで大きな運動量の変化をもたらすことができるのです。

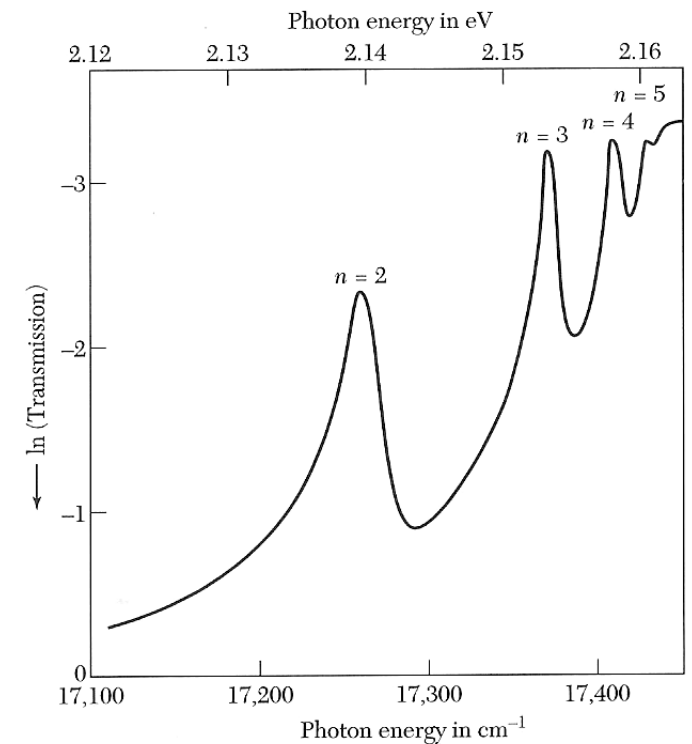
格子振動の周波数は 10^{14} Hzの程度ですから、原子が原子間距離 (2\AA) の千分の1動くだけで、速度 v は 2000cm/s にも達します。

このときの波数は $k = m v / \hbar = 14 \times 1.7 \times 10^{-24} \times 2000 / 10^{-27} = 5 \times 10^7 \text{cm}^{-1}$ となっており、ほぼブリルアンゾーンの境界に近い波数 k を格子振動からもらうことができるのです。

- ▶ つまり、原子位置で位相をそろえて振動していた定在波の価電子は、光のエネルギーを吸うと同時に、格子点の原子によって a 軸方向へ蹴飛ばされることによって運動量を稼いで、 a 軸方向に進行する伝導電子状態へと遷移するのが間接遷移であると解釈できます。

13. 励起子（エキシトン）吸収

- ▶ 価電子帯の電子がエネルギーギャップ E_g より高い光エネルギーを吸って伝導帯に励起されると、励起された電子および価電子帯に残された正孔は電界を受けてバンド内を自由に移動し、再結合するまでのあいだ電気伝導に寄与します。
- ▶ ところが、励起された電子と残された正孔の間にはクーロン相互作用が働くため、 E_g より低いエネルギーの光を吸収して水素原子のような束縛状態を作ります。
図には励起子による吸収スペクトルの例を挙げます。励起子は、電氣的に中性の状態なので、電気伝導に寄与しません。



亜酸化銅の77Kにおける光吸収スペクトル (Kittelより)

励起子の束縛エネルギー

- ▶ 励起子における電子と正孔の運動は、重心のまわりの相対運動と、重心の並進運動とに分解できる。励起子のエネルギー E_n は

$$E_n = E_g - E_x/n^2 + \hbar^2 K^2 / 2M \quad (n=1, 2, \dots) \quad (20)$$

と書ける。第2項は重心の周りの相対運動の束縛エネルギー、第3項は重心の並進運動の運動エネルギーを表している。 M は励起子の重心の質量で、電子の有効質量を m_e^* 、正孔の有効質量を m_h^* とすると、 $M = m_e^* + m_h^*$ で与えられる。 E_x は励起子の束縛エネルギーで水素原子のエネルギー準位 $E_{H1} = 13.6\text{eV}$ を比誘電率 ϵ_r の2乗だけ小さくしたものになっている。

- ▶ 励起子のエネルギー準位は

$$E_x = \mu^* e^4 / (8 \epsilon_r^2 \epsilon_0^2 \hbar^2) = E_{H1} (1/\epsilon_r^2) \cdot (\mu^*/m_0) \quad (21)$$

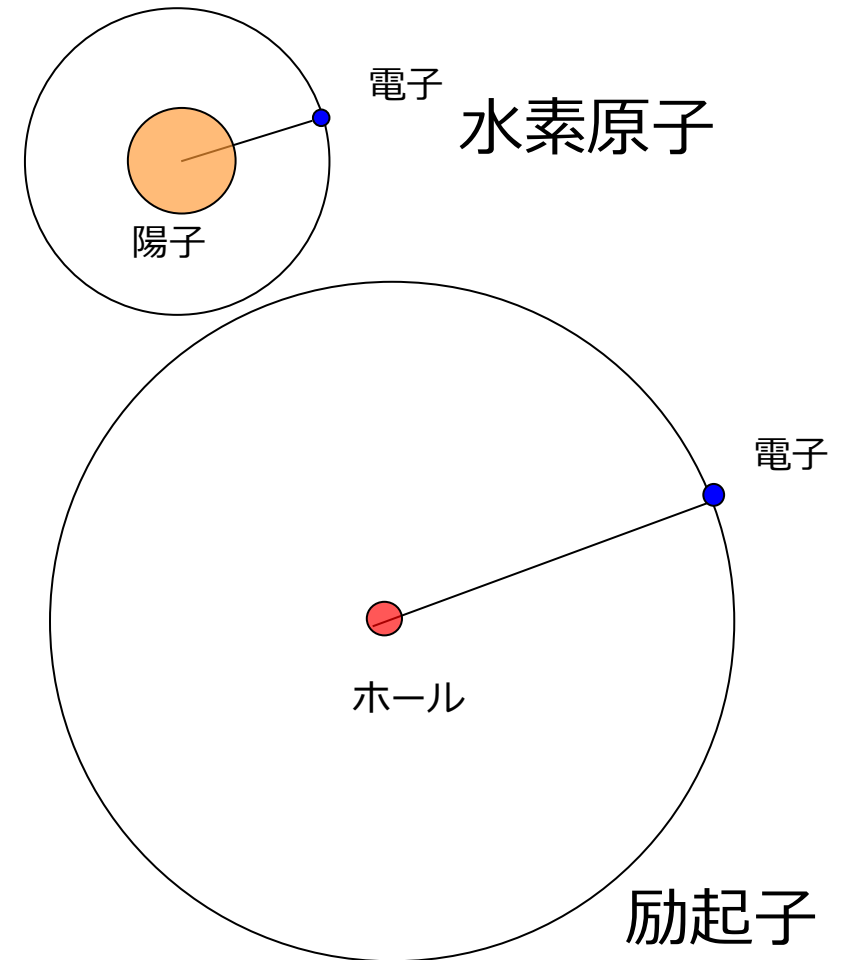
で与えられる。ここに $\mu^* = 1/(1/m_e^* + 1/m_h^*)$ は換算質量である。

- ▶ 励起子のボーア半径は次式で与えられる。

$$a_B = \epsilon_0 \hbar^2 / \pi q^2 \mu^* = 0.05 \epsilon_r \cdot (m_0 / \mu^*) \text{ [nm]} \quad (22)$$

励起子と水素原子

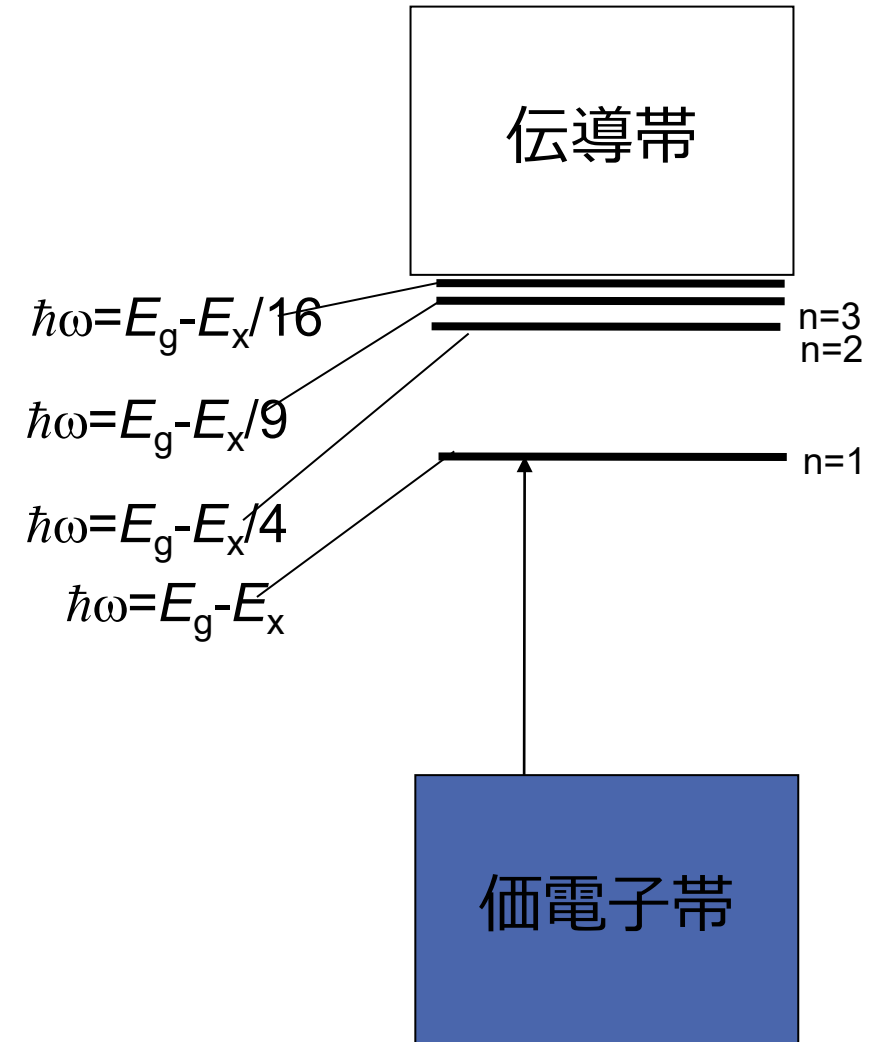
- ▶ 励起子の束縛エネルギー E_x は水素原子の束縛エネルギー E_{H1} の $1/\epsilon^2$ でかつ (μ^*/m_0) です。
- ▶ $\epsilon=10$ 、 $\mu^*/m_0=0.1$ とすると、 $E_x = E_{H1}/1000 = 13.6[\text{meV}]$ となります。



励起子準位

$$\hbar\omega = E_g - E_x/n^2$$

- ▶ 束縛エネルギーが大きいほど、励起子のボーマ半径は小さく局在しています。GaAsの励起子の束縛エネルギーは5meVですが、ZnSeの束縛エネルギーは24meVもあります。
- ▶ 励起子は、そのボーマ半径の範囲で結晶格子に乱れがあると観測されません。したがって、GaAsでは、ZnSeに比べ、励起子を観測しにくいのです。
- ▶ 従って励起子が観測されるということは、結晶性のよさの基準に用いられるのです。

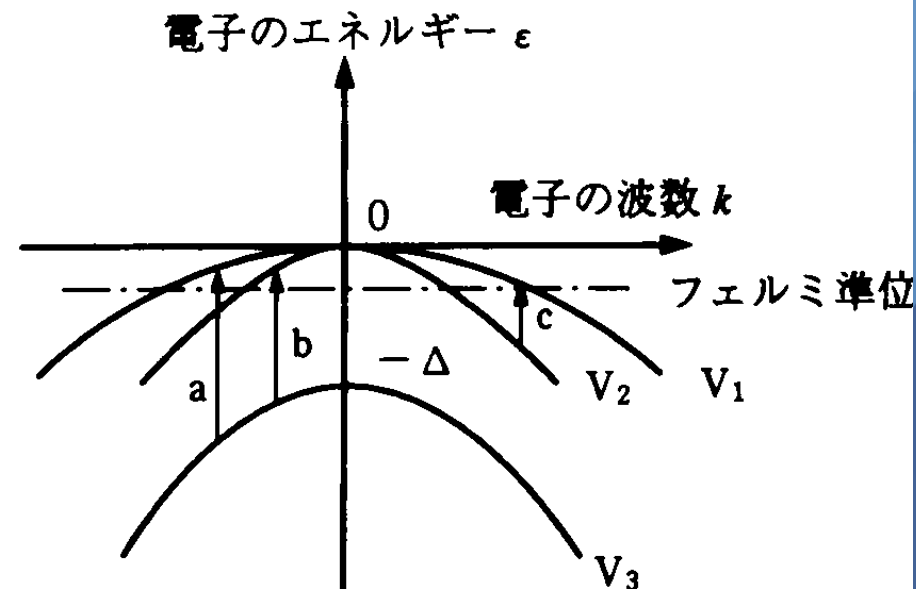


14. 価電子帯の分裂とサブバンド間遷移

- ▶ 一般に半導体の価電子帯は図のように3つのサブバンドから構成されます。立方晶の場合、 V_1 と V_2 は $k=0$ では縮退していますが $k=0$ から離れると縮退が解けます。 V_1 を重い正孔(hh)帯、 V_2 を軽い正孔(lh)帯とよびます。 V_3 はスピン軌道相互作用で分裂した(splitt-off)正孔帯です。

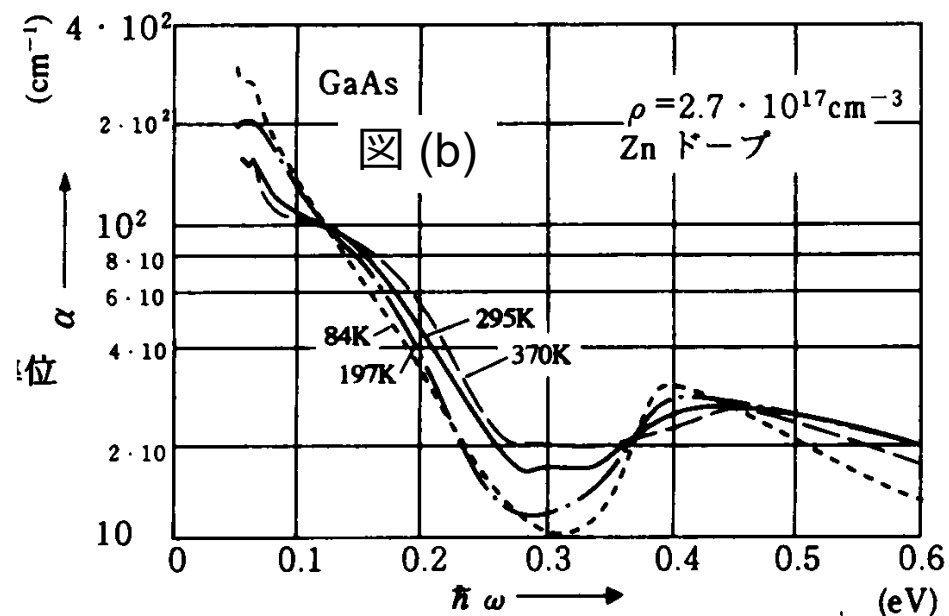
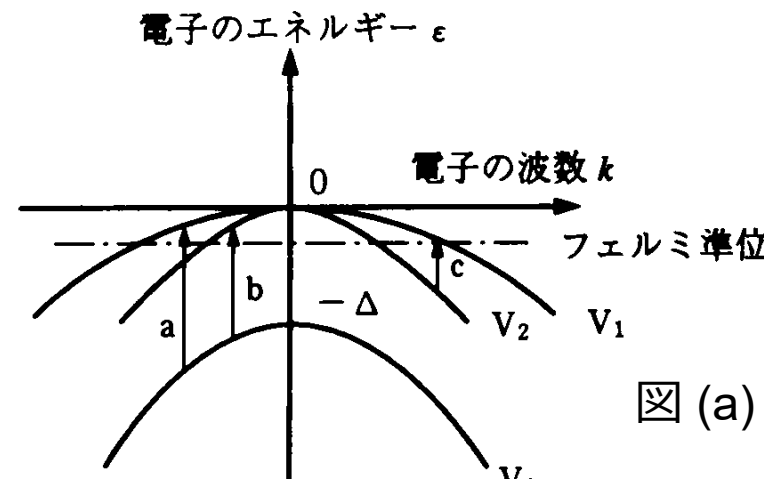
Siの価電子帯の頂の電子の波動関数はp電子と同じような空間対称性をもち3重縮退（スピンも含め6重縮退）しています。GaAsの価電子帯の頂もやはりp電子の性質をもち3重（スピンを含め6重）に縮退しています。

これらは、スピン軌道相互作用のために、4重縮退のバンド Γ_8 と2重縮退のバンド Γ_7 に分裂します。前者は $J=3/2$ に対応し、後者は $J=1/2$ に対応します。



サブバンド間遷移

- ▶ フェルミ準位が図 (a)に示すような位置にきたとすると a、b、c のような遷移が起きる。これらは、バンド内遷移と呼ばれ図 (b)のような赤外吸収をもたらすのです。
- ▶ 自由電子の集団運動に基づく赤外吸収をバンド内遷移の一種と解釈することもできます。



15. 結晶の不完全性と光吸収

吸収端の裾の広がり と 格子の乱れ

- ▶ 半導体の吸収端はかならずしも E_g から立ち上がるものばかりでなく、低エネルギー側に裾を引いたものとなっています。図にはアーバックテール(Urbach tail)と呼ばれる指数関数型の吸収の裾が温度とともに増加する様子を示しています。(吸収係数が対数目盛りであることに注意されたい。) このときの吸収係数 α は、次式で表される。

$$\alpha(\hbar\omega) = e^{-\hbar\omega/E_0} \quad (23)$$

- ▶ ここに、 E_0 は $E_0 = akT + U$ で与えられ、裾の広がりを表すパラメータ(特性エネルギー、しばしばアーバックエネルギー Urbach energy と呼ばれる)である。このように吸収端の裾は温度上昇による格子の乱れによる広がり を表す akT の項と、物質特有の格子の乱れによって引き起こされる U の項からなる。従って格子の乱れの大きなアモルファスシリコンでは低温でもアーバックテールが見られている。

KIのアーバックの裾

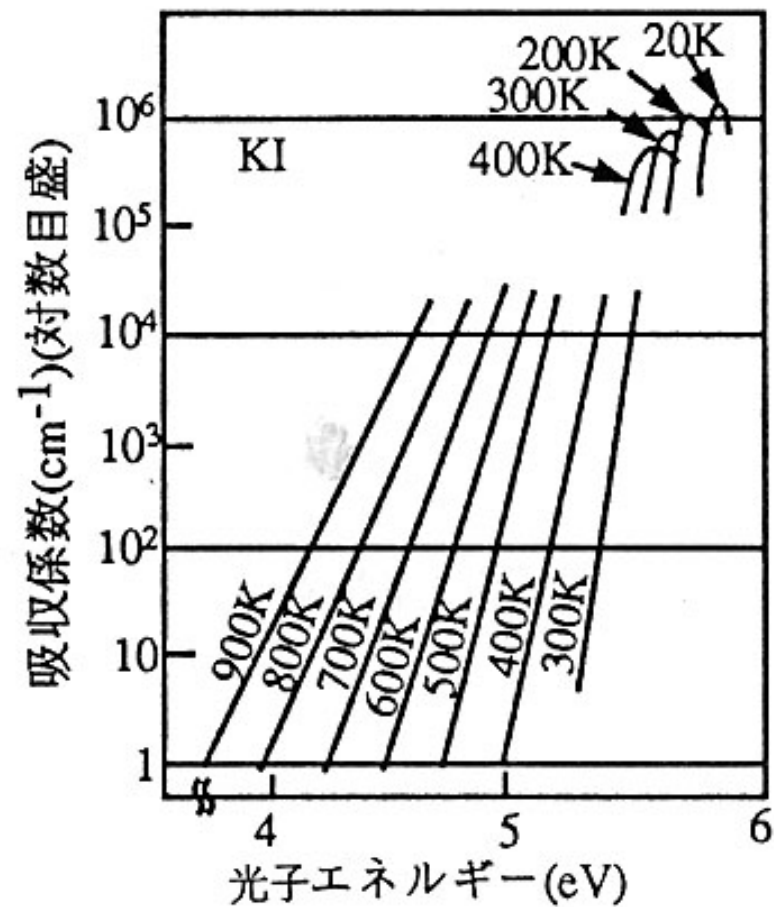


図4.23 ヨウ化カリウム(KI)の
光学吸収端のすそ吸収

格子欠陥による光吸収

- ▶ 図はエピタキシー用の基板として用いられる半絶縁性砒化ガリウム (semi-insulating GaAs) の吸収スペクトルです。
- ▶ これを見ると基礎吸収端の下に吸収の山が存在することがわかります。これはEL2と名付けられた欠陥に由来する深い準位による光吸収であることがわかっています。
- ▶ 実用面では、吸収係数から欠陥の密度を見積ることが行われています。EL2欠陥は不純物によるキャリアを補償し、GaAsを半絶縁性にする働きを持つ。EL2欠陥には、GaとAsの交換による置換欠陥（アンチサイト）と格子間Asの複合欠陥であるとされている。

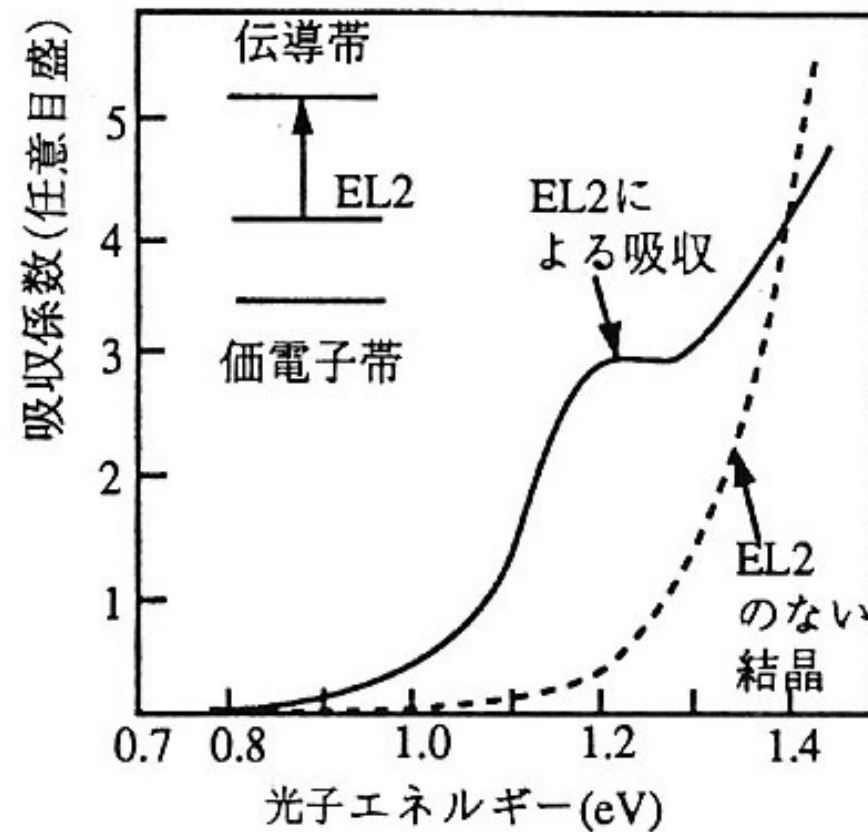


図4.24 半絶縁性 GaAs に見られる EL2 欠陥による吸収帯

アモルファス半導体の光学吸収端

- ▶ アモルファス固体においては、長距離の周期構造が失われているため、バンホーブ特異点のようなバンドのk空間における分散に起因した性質は消滅する。光学選択則は緩和され、吸収強度はほとんど結合状態密度のみによって表される。
- ▶ アモルファス固体では、周期ポテンシャルに乱れがあり、図のように伝導帯の底および価電子帯の頂がでこぼこになっている。このとき、乱れがある大きさを越えると、ポテンシャルの谷に捕らえられた電子は強く束縛され、電気伝導に寄与しなくなる。（これをアンダーソン局在という。）局在状態と非局在状態をわけているエネルギーを移動度端という。アモルファス半導体のエネルギーギャップは、伝導帯、価電子帯それぞれの移動度端の間のエネルギー差である。
- ▶ このような系の吸収端付近の吸収スペクトルは、放物線的な状態密度を仮定して、

$$\alpha(\hbar\omega) \propto (\hbar\omega - E_g)^2 / \hbar\omega \quad (24)$$

- ▶ で表されるので、 $(\alpha\hbar\omega)^{1/2}$ 対 $\hbar\omega$ プロットで直線になる。直線が横軸をよぎる位置より E_g が求められる。

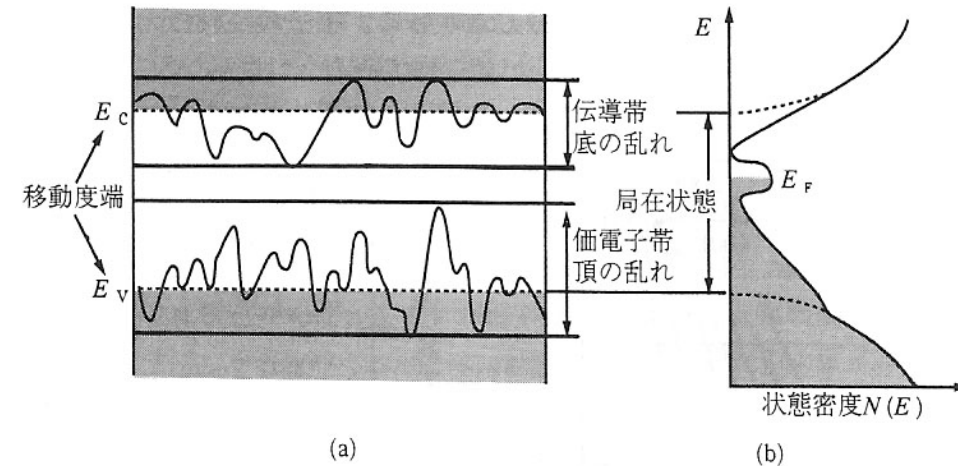


図4.25 アモルファス半導体の電子状態と状態密度曲線

第8回第2部まとめ

- ▶ 固体のバンド構造について概略を説明しました。
- ▶ つぎに半導体の反射および光吸収を電子状態間の遷移という考えに従って考察しました。
- ▶ 反射のピークは、バンド間直接遷移のバンホーブ特異点から生じていることがわかりました。
- ▶ 吸収端では、直接遷移と間接遷移とで吸収係数の光子エネルギー依存性が異なることがわかりました。
- ▶ 励起子吸収、サブバンド間吸収、結晶の乱れや欠陥による吸収についてもふれました。